



## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **08123032 A**(43) Date of publication of application: **17.05.96**

(51) Int. Cl.

**G03F 7/039****G03F 7/004****G03F 7/028****G03F 7/033****H01L 21/027**(21) Application number: **07049097**(22) Date of filing: **14.02.95**(30) Priority: **02.09.94 JP 06234246**

(71) Applicant:

**WAKO PURE CHEM IND  
LTD MATSUSHITA ELECTRIC IND  
CO LTD**

(72) Inventor:

**URANO FUMIYOSHI  
NEGISHI TAKAAKI  
KATSUYAMA AKIKO  
ENDO MASATAKA**(54) **RESIST MATERIAL AND PATTERN FORMING  
METHOD USING IT**

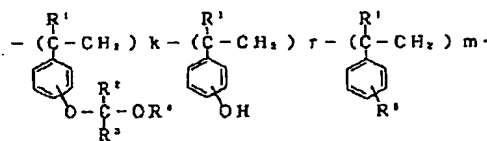
branched or cyclic alkyl group.

COPYRIGHT: (C)1996,JPO

(57) Abstract:

**PURPOSE:** To provide a resist material having high transmitting property and high sensitivity for far UV rays, excellent heat resistance and adhesion property with a substrate, so that a pattern of high resolution and high accuracy can be obtd. by specifying the component in the resist material.

**CONSTITUTION:** This resist material contains a polymer expressed by the formula, a photosensitive compd. which produces acid when exposed to far UV rays of <300nm wavelength or KrF excimer laser light, and a solvent which can dissolve these compds. In the formula, R<sup>1</sup> is a hydrogen atom or methyl group, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup> are independently hydrogen atoms, C1-C6 straight-chain, branched or cyclic alkyl groups, C1-C6 straight-chain or branched-chain haloalkyl groups or phenyl groups, R<sup>4</sup> is C1-C10 straight-chain, branched or cyclic alkyl group, C1-C6 straight-chain, branched or cyclic haloalkyl group, acetyl group, or aralkyl group, and R<sup>5</sup> is a hydrogen atom, halogen atom, C1-C6 straight-chain,



(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平8-123032

(43) 公開日 平成8年(1996)5月17日

| (51) Int.Cl. <sup>8</sup>          | 識別記号  | 庁内整理番号 | F I            | 技術表示箇所  |
|------------------------------------|-------|--------|----------------|---------|
| G 0 3 F                            | 7/039 | 5 0 1  |                |         |
|                                    | 7/004 | 5 0 1  |                |         |
|                                    | 7/028 |        |                |         |
|                                    |       |        | H 0 1 L 21/ 30 | 5 0 2 R |
|                                    |       |        |                | 5 6 9 A |
| 審査請求 有 請求項の数 9 F D (全 43 頁) 最終頁に続く |       |        |                |         |

|              |                 |          |  |
|--------------|-----------------|----------|--|
| (21) 出願番号    | 特願平7-49097      | (71) 出願人 | 000252300<br>和光純薬工業株式会社<br>大阪府大阪市中央区道修町3丁目1番2号 |
| (22) 出願日     | 平成7年(1995)2月14日 | (71) 出願人 | 000005821<br>松下電器産業株式会社<br>大阪府門真市大字門真1006番地    |
| (31) 優先権主張番号 | 特願平6-234246     | (72) 発明者 | 浦野 文良<br>埼玉県川越市大字的場1633 和光純薬工業株式会社東京研究所内       |
| (32) 優先日     | 平6(1994)9月2日    | (72) 発明者 | 根岸 孝明<br>埼玉県川越市大字的場1633 和光純薬工業株式会社東京研究所内       |
| (33) 優先権主張国  | 日本 (J P)        | (74) 代理人 | 弁理士 平井 順二                                      |
|              |                 | 最終頁に続く   |  |

(54) 【発明の名称】 レジスト材料及びこれを用いたパターン形成方法

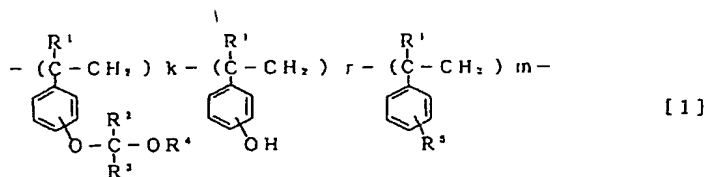
## (57) 【要約】

【目的】 紫外線、特に300 nm以下の遠紫外光、K r Fエキシマレーザ光等に対し高い透過性を有し、これ等光源による露光に対して高い感度を有し、耐熱性及び基板との密着性が極めて優れ、高解像性能を有し、パターン寸法が経時変動せずに精度の高いパターンが得られ、貯蔵\*

\* 安定性に優れ、広いフォーカスマージンを有し、且つ良好なマスクリニアリティを有する実用的なレジスト材料を提供。

【構成】 一般式 [1]

【化1】



で示されるポリマーと、300 nm以下の遠紫外線又はK r Fエキシマレーザ光を露光することにより酸を発生す

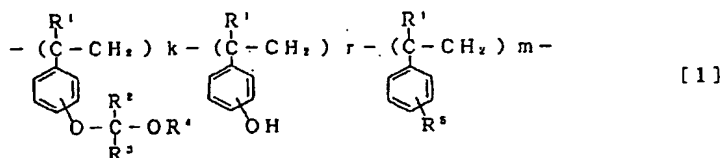
る感光性化合物と、これらを溶解可能な溶剤とを含んで成るレジスト材料。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 一般式〔1〕

\* 【化1】

\*

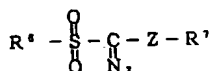


〔式中、R<sup>1</sup>は水素原子又はメチル基を表し、R<sup>2</sup>及びR<sup>3</sup>は夫々独立して水素原子又は炭素数1～6の直鎖状、分枝状又は環状のアルキル基、炭素数1～6の直鎖状又は分枝状のハロアルキル基、又はフェニル基を表し（但し、R<sup>2</sup>及びR<sup>3</sup>が共に水素原子の場合は除く。）、また、R<sup>2</sup>とR<sup>3</sup>で炭素数2～5のメチレン鎖を形成していても良く、R<sup>4</sup>は炭素数1～10の直鎖状、分枝状又は環状のアルキル基、炭素数1～6の直鎖状、分枝状又は環状のハロアルキル基、アセチル基、又はアラルキル基を表し、R<sup>5</sup>は水素原子、ハロゲン原子、炭素数1～6の直鎖状、分枝状又は環状のアルキル基、炭素数1～6の直鎖状、分枝状又は環状のアルコキシ基、テトラヒドロピラニルオキシ基、テトラヒドロフラニルオキシ基、tert-ブトキシカルボニルオキシ基、tert-ブトキシカルボ

※ニルメトキシ基、又はアセチルオキシ基を表し、k、r及びmは夫々独立して自然数を表す（但し、0.10 ≤ (k+m)/(k+r+m) ≤ 0.90 かつ 0.01 ≤ m/(k+r+m) ≤ 0.25 である。）で示されるポリマーと、300 nm以下の遠紫外線又はKrFエキシマレーザー光を露光することにより酸を発生する感光性化合物と、これらを溶解可能な溶剤とを含んで成るレジスト材料。

【請求項2】 露光により酸を発生する感光化合物が、下記一般式〔2〕で示される感光性化合物、下記一般式〔3〕で示される感光性化合物、一般式〔5〕で示される感光性化合物、一般式〔6〕で示される感光性化合物、一般式〔9〕で示される感光性化合物及び一般式〔12〕で示される感光性化合物

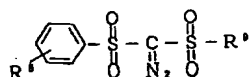
【化2】



〔式中、R<sup>6</sup>及びR<sup>7</sup>は夫々独立して炭素数1～10の直鎖状、分枝状又は環状のアルキル基又は炭素数1～10のハロアルキル基を表し、Zはスルホニル基又はカルボニル★

★基を表す。】

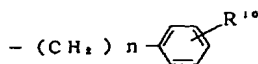
【化3】



〔式中、R<sup>8</sup>は水素原子、ハロゲン原子、炭素数1～5の直鎖状又は分枝状のアルキル基、炭素数1～5の直鎖状又は分枝状のアルコキシ基、又は炭素数1～5の直鎖状又は分枝状のハロアルキル基を表し、R<sup>9</sup>は炭素数1 ☆

☆～10の直鎖状、分枝状又は環状のアルキル基又は炭素数1～10のハロアルキル基、又は一般式〔4〕

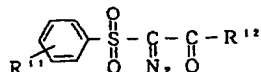
【化4】



〔式中、R<sup>10</sup>は水素原子、ハロゲン原子、炭素数1～5の直鎖状又は分枝状のアルキル基、炭素数1～5の直鎖状又は分枝状のアルコキシ基、又は炭素数1～5の直鎖状又は分枝状のハロアルキル基を表し、nは0又は1～3の整数を表す。】

◆状又は分枝状のハロアルキル基を表し、nは0又は1～3の整数を表す。】

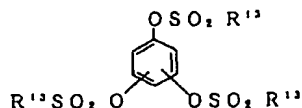
【化5】



〔式中、R<sup>11</sup>は水素原子、ハロゲン原子、炭素数1～5の直鎖状又は分枝状のアルキル基、アラルキル基又はトリフルオロメチル基を表し、R<sup>12</sup>は炭素数1～10の直鎖状、分枝状又は環状のアルキル基、アラルキル基、炭素

数1～5の直鎖状又は分枝状のアルコキシ基、フェニル基又はトリル基を表す。】

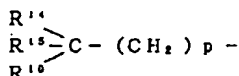
【化6】



[6]

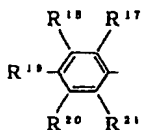
[式中、R<sup>13</sup>は一般式 [7]

\* \* 【化7】



[7]

(式中、R<sup>14</sup>、R<sup>15</sup>及びR<sup>16</sup>は夫々独立して水素原子又 10※す。) で示される基、又は一般式 [8] はハロゲン原子を表し、pは0又は1～3の整数を表 ※ 【化8】

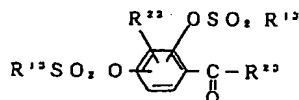


[8]

(式中、R<sup>17</sup>、R<sup>18</sup>、R<sup>19</sup>、R<sup>20</sup>及びR<sup>21</sup>は夫々独立して水素原子、ハロゲン原子、炭素数1～5の直鎖状又は分枝状のアルキル基、炭素数1～5の直鎖状又は分枝状のアルコキシ基、トリフルオロメチル基、水酸基、トリ★20

★フルオロメトキシ基又はニトロ基を表す。) で示される基を表す。]

【化9】



[9]

[式中、R<sup>13</sup>は前記と同じであり、R<sup>22</sup>は水素原子、水酸基又は一般式 [10]

☆ 【化10】

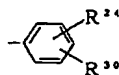


[10]

(式中、R<sup>13</sup>は前記と同じである。) で示される基を表し、R<sup>23</sup>は炭素数1～5の直鎖状又は分枝状のアルキル◆

◆基又は一般式 [11]

【化11】

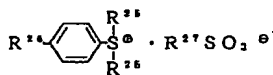


[11]

(式中、R<sup>24</sup>及びR<sup>30</sup>は夫々独立して水素原子、ハロゲン原子、炭素数1～5の直鎖状又は分枝状のアルキル基、炭素数1～5の直鎖状又は分枝状のアルコキシ基、\*

\*又は前記一般式 [10] を表す。) で示される基を表す。]

【化12】



[12]

[式中、R<sup>25</sup>は炭素数1～4の直鎖状又は分枝状のアルキル基、フェニル基、置換フェニル基、又はアラルキル基を表し、R<sup>26</sup>は水素原子、ハロゲン原子、炭素数1～6の直鎖状、分枝状又は環状のアルキル基を表し、R<sup>27</sup>は炭素数1～8の直鎖状又は分枝状のパーフルオロアルキル基、炭素数1～8の直鎖状、分枝状又は環状のアルキル基、1-ナフチル基、2-ナフチル基、10-カンファ-基、フェニル基、トリル基、2,5-ジクロルフェニル基、1,3,4-トリクロルフェニル基、又はトリフルオロメチルフェニル基を表す。] から成る群より選ばれた1種以上である請求項1に記載のレジスト材料。

【請求項3】 露光により酸を発生する感光性化合物が

一般式 [2] で示される感光性化合物1種以上、又は一般式 [2] で示される感光性化合物1種以上と一般式 [3] で示される感光性化合物、一般式 [5] で示される感光性化合物、一般式 [6] で示される感光性化合物、一般式 [9] で示される感光性化合物及び一般式 [12] で示される感光性化合物から成る群より選ばれた1種以上との組合せである請求項2に記載のレジスト材料。

【請求項4】 露光により酸を発生する感光性化合物が一般式 [2] で示される感光性化合物1種以上と、一般式 [3] で示される感光性化合物、一般式 [9] で示される感光性化合物及び一般式 [12] で示される感光性

化合物から成る群より選ばれた1種以上との組合せである請求項3に記載のレジスト材料。

【請求項5】 紫外線吸収剤を更に含んで成る、請求項1～4の何れかに記載のレジスト材料。

【請求項6】 一般式〔1〕で示されるポリマーの $R^1$ が水素原子であり、 $R^2$ が水素原子又は炭素数1～6の直鎖状又は分枝状のアルキル基であり、 $R^3$ が炭素数1～6の直鎖状又は分枝状のアルキル基であり、 $R^4$ が炭素数1～10の直鎖状又は分枝状のアルキル基であり、 $R^5$ が水素原子、炭素数1～6の直鎖状又は分枝状のアルキル基、炭素数1～6の直鎖状又は分枝状のアルコキシ基、テトラヒドロピラニルオキシ基、tert-ブトキシカルボニルオキシ基、tert-ブトキシカルボニルメトキシ基、又はアセチルオキシ基である請求項1～5の何れかに記載のレジスト材料。

【請求項7】 一般式〔1〕で示されるポリマーの $R^1$ が水素原子であり、 $R^2$ が水素原子又はメチル基であり、 $R^3$ がメチル基又はエチル基であり、 $R^4$ が炭素数1～4の直鎖状又は分枝状のアルキル基であり、 $R^5$ が水素原子、炭素数1～4の直鎖状又は分枝状のアルキル基又は炭素数1～4の直鎖状又は分枝状のアルコキシ基、又はアセチルオキシ基である請求項6に記載のレジスト材料。

【請求項8】 一般式〔1〕で示されるポリマーの $(k+m)/(k+r+m)$ の範囲が0.2～0.7であり、且つ重量平均分子量が3000～50000である請求項1～7の何れかに記載のレジスト材料。

【請求項9】 請求項1に記載のレジスト材料を基板上に塗布する工程と、加熱処理の後、マスクを介して300 nm以下の光で露光する工程と、必要に応じて加熱処理した後、現像液を用いて現像する工程と、から成るパターン形成方法。

【0001】

【発明の詳細な説明】

【産業上の利用発明】本発明は半導体素子等の製造に於いて使用されるレジスト材料に関する。詳しくは露光エネルギー源として紫外線、特に300 nm以下の遠紫外光、例えばKrFエキシマレーザ光等を用いてポジ型のパターンを形成する際のレジスト材料及びパターン形成方法に関する。

【0002】

【従来の技術】近年、半導体デバイスの高密度集積化に伴い、微細加工、中でもフォトリソグラフィに用いられる露光装置のエネルギー源は益々、短波長化し、今では遠紫外光(300 nm以下)、KrFエキシマレーザ光(248.4 nm)等が検討されている。しかしながらこれ等波長に適した実用性の高いレジスト材料は未だ適当なものが見出されていない。

【0003】例えば、KrFエキシマレーザ光や遠紫外光を光源とするレジスト材料として248.4 nm付近の光に

対する透過性が高いポリマーと分子内にジアゾジケトン基を有する感光性化合物から成る溶解阻害型のレジスト材料が開発されている(例えば、特開平1-80944号公報; 特開平1-154048号公報; 特開平1-155338号公報; 特開平1-155339号公報; 特開平1-188852号公報; Y.Taniら, Proc.SPIE, 1086, 22(1989年)等)。しかし、これ等の溶解阻害型レジスト材料は共通して感度が低く、高感度レジスト材料が要求される遠紫外光、KrFエキシマレーザ光用途には使用出来ない。又、近年、露光エネルギー量を低減させる方法(高感度化)として露光により発生した酸を媒体とする化学増幅型のレジスト材料が提案され[H.Itoら, Polym.Eng.Sci., 23, 1012(1983年)]、これに関して種々の報告がなされている(例えば、H.Itoら, 米国特許第4491628号明細書(1985); 特開平2-7660号公報; J.C.Crivelloら, 米国特許第4603101号(1986); 特開昭62-115440号公報; W.R.Brunsvoltら, Proc.SPIE, 1086, 357(1989年); T.X.Neenanら, Proc.SPIE, 1086, 2(1989年); R.G.Tarasconら, SPE Regional Conference Technical Papers, Ellenville, N.Y. 1988年, p.11; 特開平2-25850号公報; Y.Jianら, Polym.Mater.Sci. & Eng., 66, 41(1992年)等)。しかしながら、これ等既存の化学増幅型レジスト材料は使用されるポリマーが、例えばポリ(p-tert-ブトキシカルボニルオキシスチレン)、ポリ(p-tert-ブトキシスチレン)、ポリ(p-tert-ブトキシカルボニルオキシ- $\alpha$ -メチルスチレン)、ポリ(p-tert-ブトキシ- $\alpha$ -メチルスチレン)、ポリ(p-イソプロペニルフェノキシ酢酸 tert-ブチル)、ポリ(p-tert-ブトキシカルボニルオキシスチレン/スルホン)、ポリ(p-テトラヒドロピラニルオキシスチレン)、ポリ{p-(1-メトキシエトキシ)スチレン}、ポリ{p-(1-フェノキシエトキシ)スチレン}等のフェノールエーテル系ポリマーの場合には何れも基板との密着性が不良の為に現像の際に膜剥がれし易く、又、耐熱性も乏しく良好なパターンが得られないという欠点を有している。又、カルボン酸系のポリマー、例えばポリ(p-ビニル安息香酸 tert-ブチル)やポリ(p-ビニル安息香酸テトラヒドロピラニル)等の場合にはベンゾイル基に起因して248.4 nm付近の光透過性が不十分な為に解像性が不良であったり、ポリ(メタクリル酸 tert-ブチル)の場合にはポリマーの耐熱性及びドライエッチング耐性が乏しい等の問題点を夫々有している。

【0004】この他、ケイ素含有ポリマーを用いたレジスト材料も開示されている(例えば、特公平3-44290号公報等)が、例えばポリ(p-トリメチルシリルオキシスチレン)やポリ(p-tert-ブチルジメチルシリルオキシスチレン)を使用した場合、感度が低い、ケイ素含有の為にアッシングで完全には除去出来ない等の問題があり実用化は困難である。

【0005】更に、最近になって上記の欠点を改良した化学増幅型レジスト材料として、ポリ(p-tert-ブトキ

10

20

30

40

50

シカルボニルオキシスチレン/p-ヒドロキシスチレン)を用いたレジスト材料(特開平2-209977号公報;特開平3-206458号公報)、ポリ(p-テトラヒドロピラニルオキシスチレン/p-ヒドロキシスチレン)を用いたレジスト材料(特開平2-19847号公報;特開平2-161436号公報;特開平3-83063号公報)、ポリ(p-tert-ブトキシスチレン/p-ヒドロキシスチレン)を用いたレジスト材料

[特開平2-62544号公報;特開平4-211258号公報(米国特許第5,350,660号明細書)]等が報告されている。しかしながら、これ等ポリマーを使用したレジスト材料は共通して、近年実用化に際して議論されているDelay Timeの問題(レジスト塗布から露光迄の間、又は露光から加熱処理(PEB)迄の間の時間経過により寸法が変動したり、パターン形状が劣化する問題)を抱えている。

【0006】また、この他に保護基としてアセタール基やケタール基を導入したポリマーを用いたレジスト材料(例えば、特開平2-19847号公報;特開平2-161436号公報;特開平4-219757号公報;特開平5-281745号公報;特開平5-249682号公報)等が報告されている。しかしながら、例えばポリ(p-1-エトキシエトキシスチレン/p-ヒドロキシスチレン)、ポリ(p-1-メトキシエトキシスチレン/p-ヒドロキシスチレン)、ポリ(p-1-メトキシ-1-メチルエトキシスチレン/p-ヒドロキシスチレン)、ポリ(p-1-エトキシエトキシスチレン/p-ヒドロキシスチレン/メタクリル酸メチル)又はポリ(p-1-エトキシエトキシスチレン/p-ヒドロキシスチレン/フマロニトリル)等を用いたこれ等レジスト材料は貯蔵安定性が不良であったり、デフォーカスでの寸法、形状の劣化が大きく、フォーカスマージンが小さいという問題があり、安定してレジストパターンを形成することは困難である。また、スカム(現像時の溶け残り)が生じたり、マスキリニアリティも不良である等の問題点を有している。特開平3-282550号公報ではポリ(p-1-メトキシ-1-メチルエトキシスチレン/p-ヒドロキシスチレン)とジフェニルヨードニウム塩とから成るレジスト材料を開示しているがこの場合には上記問題点の他に基板密着性不良やDelay Timeの問題を更に抱えている。更に本発明に係るポリマー、例えばポリ(p-1-エトキシエトキシスチレン/p-ヒドロキシスチレン/p-tert-ブトキシスチレ\*

\*)を使用したレジスト材料も報告(特開平6-194842号公報)されている。しかし、ここに記載されているレジスト材料は何れも電子線ビーム用のレジスト材料であり、この材料を紫外線、例えばKrFエキシマレーザ光で露光した場合、パターンの底部(裾の部分)の解像性が不十分であったり、スカム(現像時の溶け残り)が生じる為にエッチング時にスカムが転写されるという問題を抱えている。

【0007】

10 【発明が解決しようとする問題点】この様に化学増幅型レジスト材料は従来のレジスト材料と比べて高感度化されたにもかかわらず、ポリマーの耐熱性が乏しい、基板との密着性が不良である、248.4 nm付近の光透過性が不十分である、解像性能が不十分である、経時的にパターン寸法が変動したり、パターン形状が劣化する、貯蔵安定性が不良である、フォーカスマージンが不足している、マスキリニアリティが不良である、或はパターン形状で裾引きやスカムが残る等の問題点を有し、実用化は難しい。従って、これ等問題点を改善した実用的な高感度レジスト材料が渴望されている現状にある。

【0008】

20 【発明の目的】本発明は上記した如き状況に鑑みなされたもので、紫外線、特に300 nm以下の遠紫外光、KrFエキシマレーザ光等に対し高い透過性を有し、これ等光源による露光や電子線、軟X線照射に対して高い感度を有し、耐熱性及び基板との密着性が極めて優れ、高解像性能を有し、パターン寸法が経時変動せずに精度の高いパターンが得られ、貯蔵安定性に優れ、広いフォーカスマージンを有し、良好なマスキリニアリティを有し、且つ裾引きやスカムのない矩形のパターン形状が得られる実用的なレジスト材料及びこれを用いたパターン形成方法を提供することを目的とする。

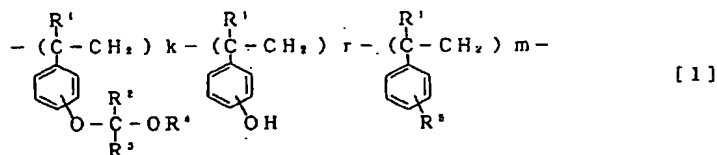
【0009】

30 【発明の構成】上記目的を達成する為、本発明は下記の構成から成る。

『(1) 下記一般式[1]

【0010】

【化13】



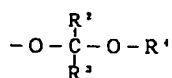
【0011】【式中、R<sup>1</sup>は水素原子又はメチル基を表し、R<sup>2</sup>及びR<sup>3</sup>夫々独立して水素原子、炭素数1~6の直鎖状、分枝状又は環状のアルキル基、炭素数1~6の直鎖状又は分枝状のハロアルキル基、又はフェニル基を表し(但し、R<sup>2</sup>及びR<sup>3</sup>が共に水素原子の場合は除

く。)、また、R<sup>2</sup>とR<sup>3</sup>で炭素数2~5のメチレン鎖を形成していても良く、R<sup>4</sup>は炭素数1~10の直鎖状、分枝状又は環状のアルキル基、炭素数1~6の直鎖状、分枝状又は環状のハロアルキル基、アセチル基、又はアラ

数1～6の直鎖状、分枝状又は環状のアルキル基、炭素数1～6の直鎖状、分枝状又は環状のアルコキシ基、テトラヒドロピラニルオキシ基、テトラヒドロフラニルオキシ基、tert-ブトキシカルボニルオキシ基、tert-ブトキシカルボニルメトキシ基、又はアセチルオキシ基を表し、k、l及びmは夫々独立して自然数を表す(但し、 $0.10 \leq (k+m)/(k+r+m) \leq 0.90$ かつ $0.01 \leq m/(k+r+m) \leq 0.25$ である。)で示されるポリマーと、300 nm以下の遠紫外線又はKrFエキシマレーザー光を露光することにより酸を発生する感光性化合物と、これらを溶解可能な溶剤とを含んで成るレジスト材料。

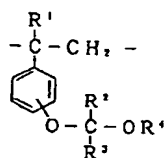
【0012】(2)前記(1)に記載のレジスト材料を基板上に塗布する工程と、加熱処理の後、マスクを介して300 nm以下の光で露光する工程と、必要に応じて加熱処理した後、現像液を用いて現像する工程と、から成るパターン形成方法。』

【0013】一般式[1]に於て、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>及びR<sup>5</sup>で示される炭素数1～6のアルキル基、及びR<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>及びR<sup>4</sup>で示される炭素数1～6のハロアルキル基のアルキル基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基が挙げられる(直鎖状、分枝状又は環状の何れにても可)。R<sup>4</sup>で示される炭素数1～10のアルキル基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ノニル基、デシル基が挙げられる(直鎖状、分枝状又は環状の何れにても可)。R<sup>5</sup>で示される炭素数1～6のアルコキシ基としては、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基、ペンチルオキシ基、ヘキシルオキシ基が挙げられる(直鎖状、分\*30



[13]

【0017】(式中、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>及びR<sup>4</sup>は前記と同じ。)で示される官能基、即ち、アルコキシアルコキシ基、ハロアルコキシアルコキシ基又はアラルキルオキシアルコキシ基を有するモノマー単位、即ち、一般式[1※



[14]

【0019】(式中、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>及びR<sup>4</sup>は前記と同じ。)で示されるモノマー単位と、露光部の現像速度を抑制してマスクリニアリティを良好にし、近接効果の影

\*枝状又は環状の何れにても可)。R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>及びR<sup>4</sup>で示される炭素数1～6のハロアルキル基のハロゲン原子、及びR<sup>5</sup>で示されるハロゲン原子としては、塩素、臭素、フッ素、ヨウ素が挙げられる。又、R<sup>4</sup>で示されるアラルキル基としては、例えばベンジル基、フェネチル基、フェニルプロピル基、メチルベンジル基、メチルフェネチル基、エチルベンジル基等が挙げられる。

【0014】本発明のレジスト材料に用いられる一般式[1]で示されるポリマーの好ましい例としては、一般式[1]に於て、R<sup>1</sup>が水素原子であり、R<sup>2</sup>が水素原子又は炭素数1～6の直鎖状又は分枝状のアルキル基であり、R<sup>3</sup>が炭素数1～6の直鎖状又は分枝状のアルキル基であり、R<sup>4</sup>が炭素数1～10の直鎖状又は分枝状のアルキル基であり、R<sup>5</sup>が水素原子、炭素数1～6の直鎖状又は分枝状のアルキル基、炭素数1～6の直鎖状又は分枝状のアルコキシ基、tert-ブトキシカルボニルオキシ基、tert-ブトキシカルボニルメトキシ基、テトラヒドロピラニルオキシ基、又はアセチルオキシ基であるものが挙げられ、より好ましい例としてはR<sup>1</sup>が水素原子であり、R<sup>2</sup>が水素原子又はメチル基であり、R<sup>3</sup>がメチル基又はエチル基であり、R<sup>4</sup>が炭素数1～4の直鎖状又は分枝状のアルキル基であり、R<sup>5</sup>が水素原子、炭素数1～4の直鎖状、分枝状のアルキル基又は炭素数1～4の直鎖状又は分枝状のアルコキシ基、tert-ブトキシカルボニルオキシ基、tert-ブトキシカルボニルメトキシ基、又はアセチルオキシ基が挙げられる。

【0015】本発明に係る一般式[1]で示されるポリマーは微量の酸で容易に脱離し得る一般式[13]

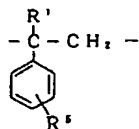
【0016】  
[化14]

※4]

【0018】  
[化15]

響を抑制し得るモノマー単位、即ち、一般式[15]

【0020】  
[化16]



[15]

【0021】(式中、 $R^1$ 及び $R^5$ は前記と同じ。)で示されるモノマー単位とを含んで成る点に最大の特徴を有する。特に一般式[13]で示される官能基は既存の tert-ブトキシカルボニルオキシ基、tert-ブトキシ基、テトラヒドロピラニルオキシ基、tert-ブトキシカルボニルメチルオキシ基等の官能基と比較して酸の作用で極めて脱離し易い為、解像性能の向上及びパターン寸法維持の点で極めて有利である。又、一般式[15]で示されるモノマー単位は前記の一般式[13]で示される官能基を有する一般式[14]で示されるモノマー単位が保有していないフォーカスマージンの向上、マスキリニアリティの不良改善に極めて有効である。更にポリマーの耐熱性の向上にも寄与するところがある。

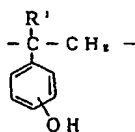
【0022】一般式[14]で示されるモノマー単位は、具体的にはp-又はm-ヒドロキシスチレン誘導体、p-又はm-ヒドロキシ- $\alpha$ -メチルスチレン誘導体等のモノマーに起因するものであるがそれ等のモノマーの具体例としては、例えば、p-又はm-1-メトキシ-1-メチルエトキシスチレン、p-又はm-1-ベンジルオキシ-1-メチルエトキシスチレン、p-又はm-1-エトキシエトキシスチレン、p-又はm-1-メトキシエトキシスチレン、p-又はm-1-\*

\*n-ブトキシエトキシスチレン、p-又はm-1-イソブトキシエトキシスチレン、p-又はm-1-(1,1-ジメチルエトキシ)-1-メチルエトキシスチレン、p-又はm-1-(1,1-ジメチルエトキシ)エトキシスチレン、p-又はm-1-(2-クロロエトキシ)エトキシスチレン、p-又はm-1-(2-エチルヘキシルオキシ)エトキシスチレン、p-又はm-1-エトキシ-1-メチルエトキシスチレン、p-又はm-1-n-プロポキシエトキシスチレン、p-又はm-1-メチル-1-n-プロポキシエトキシスチレン、p-又はm-1-エトキシプロポキシスチレン、p-又はm-1-メトキシブトキシスチレン、m-又はp-1-メトキシシクロヘキシルオキシスチレン、m-又はp-1-アセチルオキシ-1-メチルエトキシスチレン及びこれ等p-又はm-ヒドロキシスチレン誘導体と同様の保護基を有するp-又はm-ヒドロキシ- $\alpha$ -メチルスチレン誘導体が挙げられる。

【0023】本発明に係るポリマーは上記一般式[14]で示されるモノマー単位以外に前記一般式[15]で示されるモノマー単位及びポリマーの耐熱性及び基板密着性を良好にする役割を持つ一般式[16]

【0024】

【化17】



[16]

【0025】(式中、 $R^1$ は前記と同じ。)で示されるモノマー単位とを含んで成る共重合体(コポリマー)である。一般式[15]で示されるモノマー単位は、具体的には例えば、スチレン、p-クロルスチレン、o-、m-又はp-メチルスチレン、o-、m-又はp-メトキシスチレン、p-n-ブチルスチレン、p-エトキシスチレン、m-又はp-tert-ブトキシスチレン、m-又はp-テトラヒドロピラニルオキシスチレン、m-又はp-テトラヒドロフラニルオキシスチレン、m-又はp-tert-ブトキシカルボニルオキシスチレン、m-又はp-ビニルフェノキシ酢酸 tert-ブチル、m-又はp-アセチルオキシスチレン等のモノマー単位及びこれ等スチレン誘導体と同様の置換基を有する $\alpha$ -メチルスチレン誘導体が挙げられる。

【0026】また、前記一般式[16]で示されるモノマー単位はフェノール性水酸基を有するモノマーに起因するものであるが、それ等モノマーの具体例としてはp-又はm-ビニルフェノール、p-又はm-ヒドロキシ- $\alpha$ -メチルスチレン等が挙げられる。

【0027】一般式[1]で示される本発明に係るポリ

マーに於て、上記一般式[14]で示されるモノマー単位及び一般式[15]で示されるモノマー単位と一般式[16]で示されるモノマー単位の構成比率としては、先ず、一般式[14]で示されるモノマー単位と一般式[15]で示されるモノマー単位との合計がポリマー全体量に対し10乃至90モル%であることが望ましいが、ポリマーの耐熱性、基板との密着性及びマスキリニアリティを極めて良好にする20乃至70モル%がより好ましい。

【0028】また、一般式[15]で示されるモノマー単位のポリマー全体量に対する構成比率は、1乃至25モル%が望ましいが、特にマスキリニアリティを良好にし、解像性能の低下を抑制出来る2乃至20モル%がより好ましい。

【0029】一般式[1]で示される本発明に係るポリマーに於て、 $R^1$ が水素原子であり、 $R^2$ が水素原子又はメチル基であり、 $R^3$ がメチル基又はエチル基であり、 $R^4$ が炭素数1~10の直鎖状又は分枝状のアルキル基であり、 $R^5$ が水素原子、炭素数1~4の直鎖状又は分枝状のアルキル基、炭素数1~4の直鎖状又は分枝状のア



ン)、ポリ (p-1-メトキシエトキシスチレン/p-ヒドロキシスチレン/p-アセチルオキシスチレン)、ポリ (p-1-n-ブトキシエトキシスチレン/p-ヒドロキシスチレン/p-n-ブチルスチレン)、ポリ (p-1-イソブトキシエトキシスチレン/p-ヒドロキシスチレン/o-メトキシスチレン)、ポリ {p- [(1,1-ジメチルエトキシ) -1-メチルエトキシ] スチレン/p-ヒドロキシスチレン/m-メトキシスチレン}、ポリ [p- (1,1-ジメチルエトキシ) -1-メチルエトキシスチレン/p-ヒドロキシスチレン/o-メチルスチレン]、ポリ [m-1- (2-クロロエトキシ) エトキシスチレン/m-ヒドロキシスチレン/スチレン]、ポリ [m-1- (2-エチルヘキシルオキシ) エトキシスチレン/m-ヒドロキシスチレン/m-メチルスチレン]、ポリ [p- (1-メトキシ-1-メチルエトキシ) - $\alpha$ -メチルスチレン/p-ヒドロキシ- $\alpha$ -メチルスチレン/スチレン]、ポリ [p- (1-エトキシ-1-メチルエトキシ) スチレン/p-ヒドロキシスチレン/p-メチルスチレン]、ポリ (p-1-n-プロポキシエトキシスチレン/p-ヒドロキシスチレン/p-メトキシスチレン)、ポリ [p- (1-メチル-1-n-プロポキシエトキシ) スチレン/p-ヒドロキシスチレン/p-メチルスチレン]、ポリ (m-1-エトキシプロポキシスチレン/m-ヒドロキシスチレン/m-tert-ブトキシスチレン)、ポリ (p-1-アセチルオキシ-1-メチルエトキシスチレン/p-ヒドロキシスチレン/p-tert-ブトキシスチレン)、ポリ (m-1-エトキシプロポキシスチレン/m-ヒドロキシスチレン/p-メチルスチレン)、ポリ [m- (1-メトキシ-1-メチルエトキシ) スチレン/m-ヒドロキシスチレン/m-tert-ブトキシスチレン]、ポリ (p-1-メトキシシクロヘキシルオキシスチレン/p-ヒドロキシスチレン/スチレン)、ポリ [p- (1-エトキシエトキシ) スチレン/p-ヒドロキシスチレン/p-テトラヒドロフラニルオキシスチレン]、ポリ [p- (1-エトキシエトキシ) スチレン/p-ヒドロキシスチレン/p-テトラヒドロピラニルオキシスチレン]、ポリ [p- (1-メトキシエトキシ) スチレン/p-ヒドロキシスチレン/p-テトラヒドロピラニルオキシスチレン]、ポリ [p- (1-エトキシエトキシ) スチレン/p-ヒドロキシスチレン/p-tert-ブトキシカルボニルオキシスチレン]、ポリ [p- (1-メトキシエトキシ) スチレン/p-ヒドロキシスチレン/p-tert-ブトキシカルボニルオキシスチレン]、ポリ [p- (1-メトキシ-1-メチルエトキシ) スチレン/p-ヒドロキシスチレン/p-tert-ブトキシカルボニルオキシスチレン]、ポリ [p- (1-エトキシエトキシ) スチレン/p-ヒドロキシスチレン/p-ビニルフェノキシ酢酸 tert-ブチル]、ポリ [p- (1-メトキシエトキシ) スチレン/p-ヒドロキシスチレン/p-ビニルフェノキシ酢酸 tert-ブチル]、ポリ [m- (1-エトキシエトキシ) スチレン/m-ヒドロキシスチレン/m-tert-ブトキシカルボニルオキシスチレン]、ポリ [m- (1-エトキシエトキシ) スチレン/m-ヒドロキシスチレン/m-tert-ブトキシカルボニルオキシスチレン]

10

20

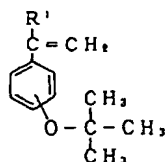
30

40

50

チレン]、ポリ[m-(1-メトキシエトキシ)スチレン/  
m-ヒドロキシスチレン/m-tert-ブトキシスチレン]、  
ポリ[p-(1-メトキシブトキシ)スチレン/p-ヒドロキ  
シスチレン/スチレン]等が挙げられるが、勿論これ等  
に限定されるものではない。

【0031】本発明に係るポリマーは、例えば下記a)\*

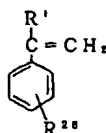


[17]

【0033】(式中、R<sup>1</sup>は前記と同じ。)で示される  
モノマーと、任意の量の下記一般式[18]

※

※【0034】  
【化19】



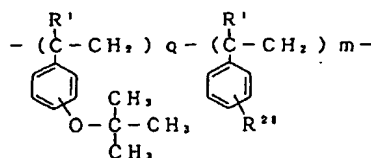
[18]

【0035】(式中、R<sup>1</sup>は前記と同じであり、R<sup>28</sup>は  
水素原子、ハロゲン原子、炭素数1~6の直鎖状、分枝  
状又は環状のアルキル基、又は炭素数1~3の直鎖状又  
は分枝状のアルコキシ基を表す。)で示されるモノマー  
とを、ポリマー製造法の常法に従い、例えばラジカル重  
合開始剤[例えば、2,2'-アゾビスイソブチロニトリ  
ル、2,2'-アゾビス(2,4-ジメチルバレロニトリル)、  
2,2'-アゾビス(2-メチルプロピオン酸メチル)、2,2'  
-アゾビス(2-メチルプロピオン酸エチル)、2,2'-ア  
ゾビス(2-メチル酪酸メチル)等のアゾ系重合開始剤や  
過酸化ベンゾイル、過酸化ラウロイル等の過酸化物系重  
合開始剤等]の存在下、トルエン、1,4-ジオキサン、1,  
2-ジメトキシエタン、テトラヒドロフラン、iso-プロパ  
ノール、2-メトキシプロパノール、1,3-ジオキソラン、★

30

★酢酸エチル、メチルエチルケトン等の有機溶剤中で窒素  
又はアルゴン気流中、50~110℃で1~10時間重合反応  
させる。重合触媒としては溶解性が高い為低分子量のポリ  
マーが得られ易く、又、安全性や毒性の点で有利な非  
ニトリル系の2,2'-アゾビス(2-メチルプロピオン酸メ  
チル)、2,2'-アゾビス(2-メチルプロピオン酸エチ  
ル)、2,2'-アゾビス(2-メチル酪酸メチル)がより好  
ましい。又、この他にブチリチウム等の触媒下、極低  
温で反応させるアニオン重合を行っても良い。反応後は  
高分子取得法の常法に従って後処理を行って、下記一般  
式[19]

【0036】  
【化20】

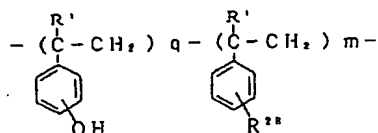


[19]

【0037】[式中、R<sup>1</sup>、R<sup>28</sup>及びmは前記と同じで  
あり、qは自然数を表す(但し、0.75≤q≤0.99であ  
る。)]で示されるコポリマーを単離する。次いでこ  
のコポリマーをテトラヒドロフラン、アセトン、メタノ  
ール、エタノール、iso-プロパノール、n-プロパノ  
ール、n-ブタノール、sec-ブタノール、tert-ブタノ  
ール、1,4-ジオキサン、1,3-ジオキソラン等の有機溶剤  
中、適当な酸[例えば、硫酸、リン酸、塩酸、臭化水素

酸等のルイス酸、p-トルエンスルホン酸、マロン酸、シ  
ュウ酸等の有機酸が好ましい。]と30~110℃で1~20  
時間反応させて、官能基であるtert-ブチル基を完全に  
脱離させる。反応後は高分子取得法の常法に従って後処  
理を行って、下記一般式[20]

【0038】  
【化21】



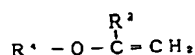
[20]

【0039】(式中、 $R^1$ 、 $R^{2*}$ 、 $q$ 及び $m$ は前記と同じ。)で示されるヒドロキシスチレンコポリマーを単離する。更にこのコポリマーと任意の量の下記一般式[2\*

\*1]

【0040】

[化22]



[21]

【0041】(式中、 $R^3$ 及び $R^4$ は前記と同じ。)で示されるビニルエーテル化合物又はイソプロペニルエーテル化合物とを、テトラヒドロフラン、アセトン、メチルエチルケトン、1,4-ジオキサン、1,3-ジオキソラン、塩化メチレン、1,2-ジメトキシエタン、エチルエーテル、酢酸エチル等の有機溶剤中、適当な触媒[例えば、硫酸、塩酸、オキシ塩化磷、*p*-トルエンスルホン酸、クロルスルホン酸・ピリジン塩、硫酸・ピリジン塩、*p*-トルエンスルホン酸・ピリジン塩等]の存在下、10~100℃で1~30時間反応させ、上記一般式[13]で示される※20

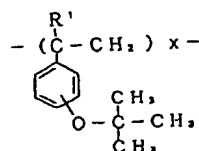
※官能基を任意の割合で化学的に導入させ、次いで高分子取得法の常法に従って後処理を行い、目的とするポリマーを単離する。

【0042】b)方法-2

上記一般式[17]で示されるモノマーを方法-1と同様の操作法により重合させた後、高分子取得法の常法に従って後処理を行い、下記一般式[22]

【0043】

[化23]



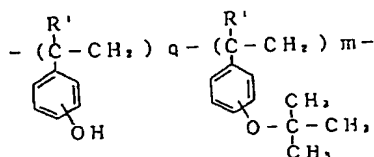
[22]

【0044】(式中、 $x=q+m$ 、 $R^1$ は前記と同じ。)で示されるホモポリマーを単離する。次いでこのホモポリマーをテトラヒドロフラン、アセトン、1,4-ジオキサン、1,3-ジオキソラン、メタノール、エタノール、*n*-プロパノール、*iso*-プロパノール、*n*-ブタノール、*sec*-ブタノール、*tert*-ブタノール等の有機溶剤中、適当な酸[例えば、硫酸、リン酸、塩酸、臭化水素★

★酸等のルイス酸、*p*-トルエンスルホン酸、マロン酸、シユウ酸等の有機酸が好ましい。]と30~100℃で1~10時間反応させて官能基である *tert*-ブチル基を任意の割合で脱離させる。反応後は高分子取得法の常法に従って後処理を行い、下記一般式[23]

【0045】

[化24]



[23]

【0046】(式中、 $R^1$ 、 $m$ 及び $q$ は前記と同じ。)で示されるヒドロキシスチレンコポリマーを単離する。更にこのコポリマーに方法-1と同様の操作法により上記一般式[13]で示される官能基を導入させた後、高分子取得法の常法に従って後処理を行い、目的とするボ☆

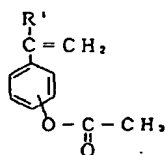
40☆リマーを単離する。

【0047】c)方法-3

下記一般式[24]

【0048】

[化25]



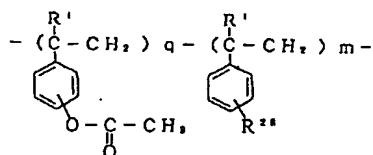
[24]

【0049】（式中、 $R^1$ は前記と同じ。）で示されるモノマーと、任意の量の上記一般式【18】で示されるモノマーとを、方法-1と同様の操作法に従って重合反応させた後、高分子取得法の常法に従って後処理を行 \*

\*い、下記一般式【25】

【0050】

【化26】



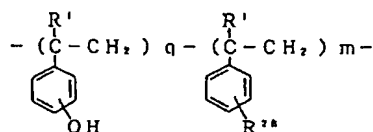
【25】

【0051】（式中、 $R^1$ 、 $R^{2*}$ 、 $m$ 及び $q$ は前記と同じ。）で示されるコポリマーを単離する。次いでこのコポリマーをテトラヒドロフラン、1,4-ジオキサン、1,3-ジオキソラン、酢酸エチル、メタノール、エタノール、 $n$ -プロパノール、 $iso$ -プロパノール、 $n$ -ブタノール、 $sec$ -ブタノール、 $tert$ -ブタノール、水等の溶剤中、出来れば窒素気流中で適当な塩基【例えば、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、アンモニア水、ヒドロキシルアミ※

※ン、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液等が好ましい。】、又は適当な酸【例えば、硫酸、塩酸、臭化水素酸、 $p$ -トルエンスルホン酸等が好ましい。】の存在下、10~120℃で30分~20時間反応させて官能基のアセチル基を完全に脱離させる。反応後は高分子取得法の常法に従って後処理を行い、下記一般式【26】

【0052】

【化27】



【26】

【0053】（式中、 $R^1$ 、 $R^{2*}$ 、 $m$ 及び $q$ は前記と同じ。）で示されるヒドロキシスチレンコポリマーを単離する。更にこのコポリマーに方法-1と同様の操作法により上記一般式【13】で示される官能基を導入させ、高分子取得法の常法に従って後処理を行い、目的のポリマーを単離する。

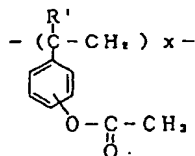
★

★【0054】d) 方法-4

上記一般式【24】で示されるモノマーを方法-1と同様の操作法により重合させた後、高分子取得法の常法に従って後処理を行い、下記一般式【27】

【0055】

【化28】



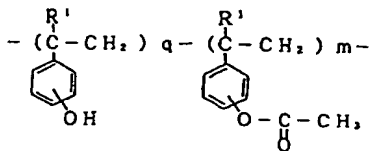
【27】

【0056】（式中、 $R^1$ 及び $x$ は前記と同じ。）で示されるホモポリマーを単離する。次いでこのホモポリマーをテトラヒドロフラン、1,4-ジオキサン、1,3-ジオキソラン、酢酸エチル、メタノール、エタノール、 $n$ -プロパノール、 $iso$ -プロパノール、 $n$ -ブタノール、 $sec$ -ブタノール、 $tert$ -ブタノール、水等の溶剤中、出来れば窒素気流中、適当な塩基【例えば、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、アンモニア水、ヒドロキシルアミン、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液等が好まし ☆

☆い。】、又は適当な酸【例えば、硫酸、塩酸、リン酸、臭化水素酸、 $p$ -トルエンスルホン酸等が好ましい。】の存在下、10~100℃で30分~10時間反応させて官能基であるアセチル基を任意の割合で脱離させる。反応後は高分子取得法の常法に従って後処理を行い、下記一般式【28】

【0057】

【化29】



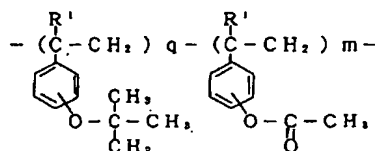
【28】

21

【0058】（式中、 $R^1$ 、 $q$ 及び $m$ は前記と同じ。）  
で示されるヒドロキシスチレンコポリマーを単離する。  
更にこのコポリマーに方法-1と同様の操作法により上  
記一般式【13】で示される官能基を導入させた後、高  
分子取得法の常法に従って後処理を行い、目的とするポ  
リマーを単離する。

【0059】e) 方法-5

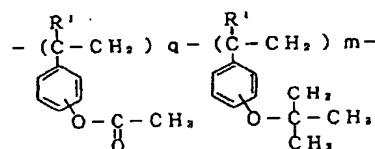
\*



【29】

【0061】（式中、 $R^1$ 、 $q$ 及び $m$ は前記と同じ。）  
で示されるコポリマー、又は下記一般式【30】

※【0062】  
【化31】

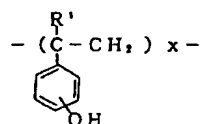


【30】

【0063】（式中、 $R^1$ 、 $q$ 及び $m$ は前記と同じ。）  
で示されるコポリマーを単離する。次いでこのコポリマ  
ーをテトラヒドロフラン、1,4-ジオキサン、1,3-ジオキ  
ソラン、酢酸エチル、メタノール、エタノール、 $n$ -プロ  
パノール、 $iso$ -プロパノール、 $n$ -ブタノール、 $sec$ -ブタ  
ノール、 $tert$ -ブタノール、水等の溶剤中、出来れば窒  
素気流中で適当な塩基〔例えば、水酸化ナトリウム、水  
酸化カリウム、アンモニア水、ヒドロシキルアミン、テ  
トラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液等が好まし  
い。〕存在下、10~120℃で30分~20時間反応させて官  
能基であるアセチル基を完全に脱離させる。反応後は高  
分子取得法の常法に従って行い、上記一般式【23】で  
示されるヒドロキシスチレンコポリマーを単離する。以  
下、このコポリマーを方法-2と同様に操作して目的の  
ポリマーを単離する。

30

★



【0066】（式中、 $R^1$ 及び $x$ は前記と同じ。）で示  
されるヒドロキシスチレンポリマーを単離する。次いで  
このホモポリマーをテトラヒドロフラン、1,4-ジオキサ  
ン、酢酸エチル、メチルエチルケトン、アセトン、塩化  
メチレン、1,3-ジオキソラン、メタノール、エタノ  
ール、 $n$ -プロパノール、 $iso$ -プロパノール、 $n$ -ブタノ  
ール、 $sec$ -ブタノール、 $tert$ -ブタノール、塩化メチレ  
ン等の有機溶剤中、適当な塩基（例えば、水酸化カリウ  
ム、水酸化ナトリウム、炭酸ナトリウム、炭酸カリウ

50

22

\*上記一般式【17】で示されるモノマーと、任意の量の  
上記一般式【24】で示されるモノマーとを、方法-1  
と同様の操作法により重合反応させ、反応後は高分子取  
得法の常法に従って行い、下記一般式【29】

【0060】

【化30】

★【0064】f) 方法-6

上記の方法-2で得た一般式【22】、又は方法-4で  
得た一般式【27】で示されるホモポリマーを夫々、テ  
トラヒドロフラン、1,4-ジオキサン、1,3-ジオキソラ  
ン、酢酸エチル、メタノール、エタノール、 $n$ -プロパ  
ノール、 $iso$ -プロパノール、 $n$ -ブタノール、 $sec$ -ブタノ  
ール、 $tert$ -ブタノール、水等の溶剤中、適当な酸〔例え  
ば、硫酸、塩酸、リン酸、臭化水素酸、 $p$ -トルエンスル  
ホン酸、マロン酸、シュウ酸等が好ましい。〕存在下で  
10~70℃で30分~10時間反応させて官能基である $tert$ -  
ブチル基又はアセチル基を完全に脱離させる。反応後は  
高分子取得法の常法に従って行い、下記一般式【31】

【0065】

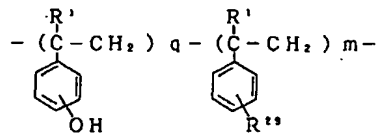
【化32】

【31】

ム、トリエチルアミン、 $N$ -メチル2-ピロリドン、ピペリ  
ジン、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液  
等〕又は適当な酸〔例えば、硫酸、塩酸、リン酸、オキ  
シ塩化リン、 $p$ -トルエンスルホン酸、クロルスルホン酸・  
ピリジン塩、 $p$ -トルエンスルホン酸・ピリジン塩、硫酸  
・ピリジン塩等〕の存在下、任意の量の水酸基の保護基  
剤、例えば二炭酸ジ $tert$ -ブチル、2,3-ジヒドロフラ  
ン、2,3-ジヒドロピラン、モノクロル酢酸  $tert$ -ブチ  
ル、塩化アセチル、無水酢酸、イソブテン、ジメチル硫

酸、ヨウ化メチル等と10~100℃で30分~30時間反応させ、反応後は高分子取得法の常法に従って後処理を行い、下記一般式〔32〕

\*

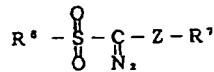


〔32〕

〔0068〕(式中、R<sup>29</sup>はtert-ブトキシカルボニルオキシ基、テトラヒドロフランオキシ基、テトラヒドロピラニルオキシ基、tert-ブトキシカルボニルメトキシ基、アセチル基、tert-ブトキシ基、メトキシ基を表し、R<sup>1</sup>は前記と同じ。)で示されるコポリマーを得る。更にこのコポリマーに方法-1と同様の操作法により上記一般式〔13〕で示される官能基を導入させた後、高分子取得法の常法に従って後処理を行い、目的とするポリマーを単離する。

〔0069〕本発明に係るポリマーの平均分子量としてはレジスト材料として利用可能なものであれば特に限定することなく挙げられるが、より好ましい範囲としては、ポリスチレンを標準とするGPC測定法により求めた重量平均分子量が通常、1000~100000程度、より好ましくは3000~50000程度である。

※



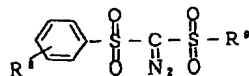
〔2〕

〔0072〕〔式中、R<sup>6</sup>及びR<sup>7</sup>は夫々独立して炭素数1~10の直鎖状、分枝状又は環状のアルキル基又は炭素数1~10のハロアルキル基を表し、Zはスルホニル基又★30

★はカルボニル基を表す。〕

〔0073〕

〔化35〕



〔3〕

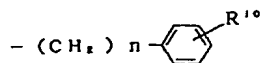
〔0074〕〔式中、R<sup>8</sup>は水素原子、ハロゲン原子、炭素数1~5の直鎖状又は分枝状のアルキル基、炭素数1~5の直鎖状又は分枝状のアルコキシ基、又は炭素数1~5の直鎖状又は分枝状のハロアルキル基を表し、R<sup>9</sup>は炭素数1~10の直鎖状、分枝状又は環状のアルキル ☆

☆基又は炭素数1~10のハロアルキル基、又は一般式

〔4〕

〔0075〕

〔化36〕



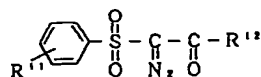
〔4〕

〔0076〕〔式中、R<sup>10</sup>は水素原子、ハロゲン原子、炭素数1~5の直鎖状又は分枝状のアルキル基、炭素数1~5の直鎖状又は分枝状のアルコキシ基、又は炭素数1~5の直鎖状又は分枝状のハロアルキル基を表し、n ◆

◆は0又は1~3の整数を表す。〕で示される基を表す。〕

〔0077〕

〔化37〕



〔5〕

〔0078〕〔式中、R<sup>11</sup>は水素原子、ハロゲン原子、炭素数1~5の直鎖状又は分枝状のアルキル基、アラル 50

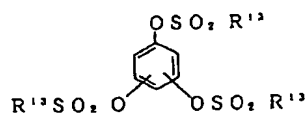
キル基又はトリフルオロメチル基を表し、R<sup>12</sup>は炭素数1~10の直鎖状、分枝状又は環状のアルキル基、アラル

25

26

キル基、炭素数1～5の直鎖状又は分枝状のアルコキシ基、フェニル基又はトリル基を表す。]

\* 【0079】  
\* 【化38】



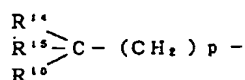
[6]

【0080】 [式中、R<sup>13</sup>は一般式 [7]

※ 【化39】

【0081】

※

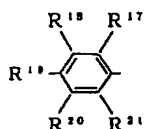


[7]

【0082】 {式中、R<sup>14</sup>、R<sup>15</sup>及びR<sup>16</sup>は夫々独立して水素原子又はハロゲン原子を表し、pは0又は1～3の整数を表す。} で示される基、又は一般式 [8]

★ 【0083】  
【化40】

★

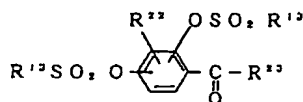


[8]

【0084】 {式中、R<sup>17</sup>、R<sup>18</sup>、R<sup>19</sup>、R<sup>20</sup>及びR<sup>21</sup>は夫々独立して水素原子、ハロゲン原子、炭素数1～5の直鎖状又は分枝状のアルキル基、炭素数1～5の直鎖状又は分枝状のアルコキシ基、トリフルオロメチル基、☆

☆水酸基、トリフルオロメトキシ基又はニトロ基を表す。} で示される基を表す。]

【0085】  
【化41】



[9]

【0086】 [式中、R<sup>13</sup>は前記と同じであり、R<sup>22</sup>は水素原子、水酸基又は一般式 [10]

◆ 【0087】  
◆30 【化42】

◆30

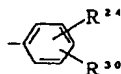


[10]

【0088】 {式中、R<sup>13</sup>は前記と同じである。} で示される基を表し、R<sup>23</sup>は炭素数1～5の直鎖状又は分枝状のアルキル基又は一般式 [11]

\* 【0089】  
【化43】

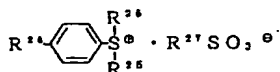
\*



[11]

【0090】 {式中、R<sup>24</sup>及びR<sup>30</sup>は夫々独立して水素原子、ハロゲン原子、炭素数1～5の直鎖状又は分枝状のアルキル基、炭素数1～5の直鎖状又は分枝状のアルコキシ基、又は前記一般式 [10] を表す。} で示され※

※る基を表す。]  
【0091】  
40 【化44】



[12]

【0092】 [式中、R<sup>25</sup>は炭素数1～4の直鎖状又は分枝状のアルキル基、フェニル基、置換フェニル基、又はアラルキル基を表し、R<sup>26</sup>は水素原子、ハロゲン原子、炭素数1～6の直鎖状、分枝状又は環状のアルキル基を表し、R<sup>27</sup>は炭素数1～8の直鎖状又は分枝状のパーフルオロアルキル基、炭素数1～8の直鎖状、分枝状

又は環状のアルキル基、1-ナフチル基、2-ナフチル基、10-カンファー基、フェニル基、トリル基、2,5-ジクロルフェニル基、1,3,4-トリクロルフェニル基、又はトリフルオロメチルフェニル基を表す。]

【0093】 一般式 [2] に於て、R<sup>6</sup>及びR<sup>7</sup>で示される炭素数1～10のアルキル基、炭素数1～10のハロアル

50

キル基のアルキル基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ノニル基、デシル基が挙げられる（直鎖状、分枝状又は環状の何れにても可）。

【0094】一般式〔3〕に於て、 $R^8$ で示される炭素数1～5のアルキル基、炭素数1～5で示されるハロアルキル基のアルキル基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基が挙げられる（直鎖状又は分枝状の何れにても可）。 $R^8$ で示される炭素数1～5のアルコキシ基としては、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基、ペンチルオキシ基が挙げられる（直鎖状又は分枝状の何れにても可）。 $R^9$ で示される炭素数1～10のアルキル基、炭素数1～10のハロアルキル基のアルキル基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ノニル基、デシル基が挙げられる（直鎖状、分枝状又は環状の何れにても可）。又、 $R^8$ で示されるハロゲン原子及び炭素数1～5のハロアルキル基のハロゲン原子、及び $R^9$ で示される炭素数1～10のハロアルキル基のハロゲン原子としては、塩素、臭素、フッ素、ヨウ素が挙げられる。

【0095】一般式〔4〕に於て、 $R^{10}$ で示される炭素数1～5のアルキル基、炭素数1～5のハロアルキル基のアルキル基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基が挙げられる（直鎖状又は分枝状の何れにても可）。炭素数1～5のアルコキシ基としては、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基、ペンチルオキシ基が挙げられる（直鎖状又は分枝状の何れにても可）。又、ハロゲン原子及び炭素数1～5のハロアルキル基のハロゲン原子としては、塩素、臭素、フッ素、ヨウ素が挙げられる。

【0096】一般式〔5〕に於て、 $R^{11}$ で示される炭素数1～5のアルキル基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基が挙げられる（直鎖状又は分枝状の何れにても可）。 $R^{12}$ で示される炭素数1～10のアルキル基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ノニル基、デシル基が挙げられる（直鎖状、分枝状又は環状の何れにても可）。 $R^{12}$ で示される炭素数1～5のアルコキシ基としては、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基、ペンチルオキシ基が挙げられる（直鎖状又は分枝状の何れにても可）。 $R^{12}$ で示されるアラルキル基としては、例えばベンジル基、フェネチル基、フェニルプロピル基、メチルベンジル基、メチルフェネチル基、エチルベンジル基等が挙げられる。又、 $R^{11}$ で示されるハロゲン原子としては、塩素、臭素、フッ素、ヨウ素が挙げられる。

【0097】一般式〔7〕に於て、 $R^{14}$ 、 $R^{15}$ 及び $R^{16}$ で示されるハロゲン原子としては、塩素、臭素、フッ素、ヨウ素が挙げられる。

【0098】一般式〔8〕に於て、 $R^{17}$ 、 $R^{18}$ 、 $R^{19}$ 、 $R^{20}$ 及び $R^{21}$ で示される炭素数1～5のアルキル基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基が挙げられる（直鎖状又は分枝状の何れにても可）。炭素数1～5のアルコキシ基としては、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基、ペンチルオキシ基が挙げられる（直鎖状又は分枝状の何れにても可）。又、ハロゲン原子としては、塩素、臭素、フッ素、ヨウ素が挙げられる。

【0099】一般式〔9〕に於て、 $R^{23}$ で示される炭素数1～5のアルキル基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基が挙げられる（直鎖状又は分枝状の何れにても可）。

【0100】一般式〔11〕に於て、 $R^{24}$ で示される炭素数1～5のアルキル基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基が挙げられる（直鎖状又は分枝状の何れにても可）。炭素数1～5のアルコキシ基としては、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基、ペンチルオキシ基が挙げられる（直鎖状又は分枝状の何れにても可）。また、ハロゲン原子としては、塩素、臭素、フッ素、ヨウ素が挙げられる。

【0101】一般式〔12〕に於て、 $R^{25}$ で示される炭素数1～4のアルキル基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基が挙げられる（直鎖状又は分枝状の何れにても可）。 $R^{26}$ で示される炭素数1～6のアルキル基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基が挙げられる（直鎖状、分枝状又は環状の何れにても可）。 $R^{25}$ で示される置換フェニル基としては、トリル基、エチルフェニル基、tert-ブチルフェニル基、クロルフェニル基が挙げられる（置換位置はo-、m-又はp-位の何れにても可）。 $R^{25}$ で示されるアラルキル基としては、ベンジル基、フェネチル基が挙げられる。 $R^{26}$ で示されるハロゲン原子としては、塩素、臭素、フッ素、ヨウ素が挙げられる。 $R^{27}$ で示される炭素数1～8のパーフルオロアルキル基としては、トリフルオロメチル基、ペンタフルオロエチル基、パーフルオロプロピル基、パーフルオロブチル基、パーフルオロペンチル基、パーフルオロヘキシル基、パーフルオロヘプチル基、パーフルオロオクチル基が挙げられる（直鎖状又は分枝状の何れにても可）。又、 $R^{27}$ で示される炭素数1～8のアルキル基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ペプチル基、オクチル基、ノニル基、デシル基が挙げられる（直鎖状又は分枝状の何れにても可）。

【0102】本発明に於て用いられる好ましい酸発生剤の具体例を挙げると、一般式〔2〕で示される化合物としては、例えば1-シクロヘキシルスルホニル-1- (1,1-ジメチルエチルスルホニル) ジアゾメタン、ビス (1,1-



ジメチルエチルスルホニル) ジアゾメタン、ビス (1-メチルエチルスルホニル) ジアゾメタン、ビス (シクロヘキシルスルホニル) ジアゾメタン、1-シクロヘキシルスルホニル-1-シクロヘキシルカルボニルジアゾメタン、1-ジアゾ-1-シクロヘキシルスルホニル-3,3-ジメチルブタン-2-オン、1-ジアゾ-1-メチルスルホニル-4-フェニルブタン-2-オン、1-ジアゾ-1- (1,1-ジメチルエチルスルホニル) -3,3-ジメチル-2-ブタノン、1-アセチル-1- (1-メチルエチルスルホニル) ジアゾメタン等が挙げられる。

【0103】また、一般式 [3] で示される化合物としては、例えばビス (p-トルエンスルホニル) ジアゾメタン、メチルスルホニル-p-トルエンスルホニルジアゾメタン、1-ジアゾ-1- (p-トルエンスルホニル) -3,3-ジメチル-2-ブタノン、ビス (p-クロルベンゼンスルホニル) ジアゾメタン、シクロヘキシルスルホニル-p-トルエンスルホニルジアゾメタン等が挙げられる。

【0104】また、一般式 [5] で示される化合物としては、例えば1-p-トルエンスルホニル-1-シクロヘキシルカルボニルジアゾメタン、1-ジアゾ-1- (p-トルエンスルホニル) -3,3-ジメチルブタン-2-オン、1-ジアゾ-1-ベンゼンスルホニル-3,3-ジメチルブタン-2-オン、1-ジアゾ-1- (p-トルエンスルホニル) -3-メチルブタン-2-オン等が挙げられる。

【0105】更にまた、一般式 [6] で示される化合物としては、例えば1,2,3-トリス (トリフルオロメタンスルホニルオキシ) ベンゼン、1,2,3-トリス (2,2,2-トリフルオロエタンスルホニルオキシ) ベンゼン、1,2,3-トリス (2-クロルエタンスルホニルオキシ) ベンゼン、1,2,3-トリス (p-トリフルオロメチルベンゼンスルホニルオキシ) ベンゼン、1,2,3-トリス (p-ニトロベンゼンスルホニルオキシ) ベンゼン、1,2,3-トリス (2,3,4,5,6-ペンタフルオロベンゼンスルホニルオキシ) ベンゼン、1,2,3-トリス (p-フルオロベンゼンスルホニルオキシ) ベンゼン、1,2,3-トリス (メタンスルホニルオキシ) ベンゼン、1,2,4-トリス (p-トリフルオロメチルオキシベンゼンスルホニルオキシ) ベンゼン、1,2,4-トリス (2,2,2-トリフルオロエタンスルホニルオキシ) ベンゼン、1,3,5-トリス (メタンスルホニルオキシ) ベンゼン、1,3,5-トリス (トリフルオロメタンスルホニルオキシ) ベンゼン、1,3,5-トリス (2,2,2-トリフルオロエタンスルホニルオキシ) ベンゼン、1,3,5-トリス (p-ニトロベンゼンスルホニルオキシ) ベンゼン、1,3,5-トリス (2,3,4,5,6-ペンタフルオロベンゼンスルホニルオキシ) ベンゼン、1,3,5-トリス (p-フルオロベンゼンスルホニルオキシ) ベンゼン、1,3,5-トリス (2-クロルエタンスルホニルオキシ) ベンゼン等が挙げられる。

【0106】また、一般式 [9] で示される化合物としては、例えば2,3,4-トリス (メタンスルホニルオキシ) ベンゾフェノン、2,3,4-トリス (トリフルオロメタンス

ルホニルオキシ) ベンゾフェノン、2,3,4-トリス (2-クロルエタンスルホニルオキシ) ベンゾフェノン、2,3,4-トリス (p-トリフルオロメチルベンゼンスルホニルオキシ) ベンゾフェノン、2,3,4-トリス (p-ニトロベンゼンスルホニルオキシ) ベンゾフェノン、2,3,4-トリス (p-トリフルオロメトキシベンゼンスルホニルオキシ) ベンゾフェノン、2,3,4-トリス (p-フルオロベンゼンスルホニルオキシ) アセトフェノン、2,3,4-トリス (2,3,4,5,6-ペンタフルオロベンゼンスルホニルオキシ) アセトフェノン、2,3,4-トリス (2-ニトロベンゼンスルホニルオキシ) アセトフェノン、2,3,4-トリス (2,5-ジクロルベンゼンスルホニルオキシ) アセトフェノン、2,3,4-トリス (2,3,4-トリクロルベンゼンスルホニルオキシ) アセトフェノン、2,2',4,4'-テトラ (メタンスルホニルオキシ) ベンゾフェノン、2,2',4,4'-テトラ (2,2,2-トリフルオロエタンスルホニルオキシ) ベンゾフェノン、2,2',4,4'-テトラ (2-クロルエタンスルホニルオキシ) ベンゾフェノン、2,2',4,4'-テトラ (2,5-ジクロルベンゼンスルホニルオキシ) ベンゾフェノン、2,2',4,4'-テトラ (2,4,6-トリメチルベンゼンスルホニルオキシ) ベンゾフェノン、2,2',4,4'-テトラ (m-トリフルオロメチルベンゼンスルホニルオキシ) ベンゾフェノン等が挙げられる。

【0107】そして、一般式 [12] で示される化合物として、例えばトリフェニルスルホニウム・トリフルオロメタンスルホネート、トリフェニルスルホニウム・パーフルオロオクタンスルホネート、ジフェニル-p-トリルスルホニウム・パーフルオロオクタンスルホネート、トリス (p-トリル) スルホニウム・パーフルオロオクタンスルホネート、トリス (p-クロルベンゼン) スルホニウム・トリフルオロメタンスルホネート、トリス (p-トリル) スルホニウム・トリフルオロメタンスルホネート、ジメチルフェニルスルホニウム・トリフルオロメタンスルホネート、ジメチルトリルスルホニウム・トリフルオロメタンスルホネート、ジメチルトリルスルホニウム・パーフルオロオクタンスルホネート、トリフェニルスルホニウム・p-トルエンスルホネート、トリフェニルスルホニウム・メタンスルホネート、トリフェニルスルホニウム・n-ブタンスルホネート、トリフェニルスルホニウム・n-オクタンスルホネート、トリフェニルスルホニウム・1-ナフタレンスルホネート、トリフェニルスルホニウム・2-ナフタレンスルホネート、トリフェニルスルホニウム・10-カンファースルホネート、トリフェニルスルホニウム・2,5-ジクロルベンゼンスルホネート、ジフェニルトリルスルホニウム・1,3,4-トリクロルベンゼンスルホネート、ジメチルトリルスルホニウム・p-トルエンスルホネート、ジフェニルトリルスルホニウム・2,5-ジクロルベンゼンスルホネート等が挙げられるがこれ等に限定されるものではないことは言うまでもない。

【0108】本発明のレジスト材料の好ましい態様とし

ては、一般式〔1〕で示されるポリマーと、一般式〔2〕で示される酸発生剤、一般式〔3〕で示される酸発生剤、一般式〔5〕で示される酸発生剤、一般式〔6〕で示される酸発生剤、一般式〔9〕で示される酸発生剤及び一般式〔12〕で示される酸発生剤から成る群より選ばれた1種以上の酸発生剤との組合せが挙げられる。2種以上の酸発生剤を組合せて使用する場合は、248.4 nm付近の光透過性が良好でレジスト材料の高透明性が維持出来、PEB温度依存性が少なく、且つ露光により弱酸を発生する一般式〔2〕で示される酸発生剤1種以上と、一定の露光量に対して酸発生効率が低い、又は強酸を発生する一般式〔3〕で示される酸発生剤、一般式〔5〕で示される酸発生剤、一般式〔6〕で示される酸発生剤、一般式〔9〕で示される酸発生剤、及び一般式〔12〕で示される酸発生剤から成る群より選ばれた1種以上の酸発生剤とを組合せて使用することがパターンの裾部分の形状改善及びスカム除去の点から特に好ましい。

【0109】更に好ましくは、一般式〔2〕で示される酸発生剤1種以上と、一般式〔3〕で示される酸発生剤、一般式〔9〕で示される酸発生剤、及び一般式〔12〕で示される酸発生剤から成る群より選ばれた1種以上の酸発生剤との組合せである。

【0110】尚、裾引きやスカムの面で極めて有効な一般式〔12〕で示される酸発生剤を単独で使用する場合は、Delay Timeの影響を受けてパターン形状不良を引き起こす場合があるが、オーバーコート膜を併用する事により、この問題を克服出来る。また、一般式〔12〕で示される酸発生剤を用いる場合、寸法変動が生じる場合があるが、例えば一般式〔1〕で示されるポリマー中の一般式〔15〕で示されるモノマー単位の比率を増加させることにより改善できる。

【0111】2種以上の酸発生剤を併用した場合の酸発生剤の構成比率としては、スカムの残存やパターン裾部のテールが改善出来、且つDelay Timeの問題も発生せずに安定したパターン形状、寸法が維持出来る、一般式〔2〕で示される酸発生剤 100重量部に対して一般式〔3〕で示される酸発生剤、一般式〔5〕で示される酸発生剤、一般式〔6〕で示される酸発生剤、一般式〔9〕で示される酸発生剤又は一般式〔12〕で示される酸発生剤は1〜70重量部、好ましくは10〜50重量部が挙げられる。

【0112】尚、上記本発明に係る酸発生剤以外の酸発生剤として従来から種々のトリフェニルスルホニウム塩及びジフェニルヨードニウム塩（これ等のオニウム塩の陰イオンとしては、 $\text{PF}_6^-$ 、 $\text{AsF}_6^-$ 、 $\text{BF}_4^-$ 等が挙げられる。）及びトリス（トリクロロメチル）-s-トリアジン/トリエタノールアミン等が知られているがこれ等を化学増幅型レジスト材料の酸発生剤として単独で使用した場合、露光により発生した酸（ルイス酸）が強酸で

あり、且つ揮発性に富んでいる事に起因して、露光後にレジスト膜表層から揮発したり、アミン等の雰囲気の影響を極めて受け易く、その結果、露光から現像迄の時間が経過するに従い、パターン形成で膜張り（T-shape）が発生したり、パターン形成寸法が大きく変動したり、又は全くパターン形成が出来ない等の問題がある、更に貯蔵中に感度変化したり、全くパターンが形成出来ない等貯蔵安定性にも問題があるので好ましくない。

【0113】本発明で用いられる溶剤としては、ポリマーと、酸発生剤及び必要に応じて使用される紫外線吸収剤や界面活性剤等の添加物等とを溶解可能なものであれば何れにても良いが、通常は成膜性が良好で、且つ220〜400 nm付近に吸収を有しないものがより好ましく用いられる。具体的にはメチルセロソルブアセテート、エチルセロソルブアセテート、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノエチルエーテルアセテート、乳酸メチル、乳酸エチル、酢酸2-エトキシエチル、ピルビン酸メチル、ピルビン酸エチル、3-メトキシプロピオン酸メチル、3-メトキシプロピオン酸エチル、N-メチル-2-ピロリドン、シクロヘキサノン、メチルエチルケトン、2-ヘプタノン、1,4-ジオキサン、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテル、エチレングリコールモノイソプロピルエーテル等が挙げられるが、勿論これ等に限定されるものではない。

【0114】本発明のレジスト材料は、通常前記の3成分（本発明に係るポリマー、酸発生剤及び溶剤）を主たる構成成分とするが、必要に応じてこれ等に紫外線吸収剤〔例えば9-ジアゾフルオレン及びその誘導体、1-ジアゾ-2-テトラロン、2-ジアゾ-1-テトラロン、9-ジアゾ-10-フェナントロン、9-（2-メトキシエトキシ）メチルアントラセン、（2-エトキシエトキシ）メチルアントラセン、酢酸 9-アントラセンメチル、プロピオン酸 9-アントラセンメチル等が挙げられる。〕を添加することもちろん可能である。更にまた通常この分野で使用される染料、感度調整剤〔例えば、ポリビニルピリジン、ポリ（ビニルピリジン/メタクリル酸メチル）、ピリジン、ピペリジン、テトラメチルアンモニウムヒドロキッド、トリエチルアミン、N-メチル-2-ピロリドン等が挙げられる。〕、可塑剤〔例えば、フタル酸ジエチル、フタル酸ジブチル、フタル酸ジプロピル等が挙げられる。〕又は界面活性剤〔例えば、ノニオン系界面活性剤、フッ素含有ノニオン系界面活性剤等が挙げられる。〕等の中から適宜1種以上をこれ等に添加することも任意である。

【0115】本発明に係るレジスト材料を用いてパターン形成を行うには、例えば以下の如く行えば良い。本発明に係るレジスト材料を、例えばシリコンウェハー等の半導体基板上に厚みが0.5〜2.0  $\mu\text{m}$ 程度となるように塗布（3層の上層として用いる場合には0.1〜0.5  $\mu\text{m}$

程度)し、これをオープン中で70~130℃、10~30分間、若しくはホットプレート上で70~130℃、1~2分間プリベークする。次いで目的のパターンを形成するためのマスクを上記のレジスト膜上にかざし、例えば300nm以下の遠紫外光を露光量1~100mJ/cm<sup>2</sup>程度となるように照射した後、ホットプレート上で70~150℃、1~2分間ベークする。更に、0.1~5%テトラメチルアンモニウムヒドロキシド (TMAH) 水溶液等の現像液を用い、0.5~3分程度、浸漬 (dip) 法、パドル (puddle) 法、スプレー (spray) 法等の常法により現像すれば、基板上に目的のパターンが形成される。

【0116】本発明に係るポリマーと酸発生剤とのレジスト材料に於ける混合比としては、ポリマー100重量部に対して酸発生剤は1~30重量部、好ましくは1~20重量部が挙げられる。又、本発明のレジスト材料中の溶剤の量としては、本発明に係るポリマーと酸発生剤とを溶解した結果得られるポジ型レジスト材料を基板上に塗布する際に支障をきたさない量であれば特に限定されることなく挙げられるが、通常、ポリマー100重量部に対して100~2000重量部、好ましくは150~1000重量部が挙げられる。

【0117】また、上記した如き各種パターン形成法に於て用いられる現像液としては、レジスト材料の溶解性に応じて、露光部と未露光部との溶解度差を大きくさせられる様な適当な濃度のアルカリ水溶液を選択すれば良く、通常0.01~20%の範囲から選択される。又、使用されるアルカリ水溶液としては、例えばTMAH、コリン、トリエタノールアミン等の有機アミン類、例えばNaOH、KOH等の無機アルカリ類を含む水溶液が挙げられる。

【0118】本発明に係るポリマーは、上記した如く一般式[13]で示される官能基を有する一般式[14]で示されるモノマー単位を含んで成ることに起因して、従来の同種目的で使用されるポリマーに比して、酸の存在下、より容易に官能基を脱離してアルカリ可溶性になり易い性質を有しており、そのため高解像性能を可能にし、且つ露光から加熱処理 (ベーク)迄の時間経過に対して安定したパターン寸法の維持が可能である。また、本発明に係るポリマーは、一般式[16]で示されるヒドロキシルチレン単位を含んで成ることに起因して、耐熱性を有し、ドライエッチング体制を有し、且つ基板との密着性にも優れている。更に本発明に係るポリマーは、一般式[15]で示されるモノマー単位を含んで成ることに起因して、露光部の現像速度をある程度抑制してフォーカスマージンを向上し、マスクリニアリティを良好にする。又、同時にパターン側壁を滑らかにする効果も生じる。

【0119】尚、一般式[15]で示されるモノマー単位の中には、酸の存在下で官能基を脱離してアルカリ現像液に可溶性ヒドロキシルチレン単位に変化するもの (例えば、アセチルオキシ基、メトキシ基、tert-ブト

キシ基、テトラヒドロフラニル基、テトラヒドロピラニル基、tert-ブトキシカルボニルオキシ基、tert-ブトキシカルボニルメトキシ基等が挙げられる。) も含まれているが、本発明に於ては一般式[13]で示される官能基を有する一般式[15]で示されるモノマー単位の方がはるかに速く、容易に酸の作用を受けて官能基を脱離してヒドロキシルチレン単位になる為、化学増幅作用には殆ど関与しない。

【0120】尚、特開平6-194842号公報 (EPC公開特許第0588544号)で3種のモノマー単位から成るポリマー例が報告されているが、該特許出願は電子線レジストに関するものであり、露光エネルギー源として紫外線、特に300nm以下の遠紫外光を用いてポジ型のパターンを形成するレジスト材料に関する本発明とはその目的が異なる。従って、上記特許出願に記載されたレジスト組成物を用いて紫外線、例えばKrFエキシマレーザ光によりパターン形成を行っても、パターンの底部 (裾の部分)の解像性が不十分であったり、スカム (現像時の溶け残り)が生じる為にエッチング時にスカムが転写されると

という問題が生じ、使用に耐えない。

【0121】本発明は、本発明に係る3種のモノマー単位から成るポリマーと本発明に係る特定の酸発生剤とを組合せることにより、遠紫外光、KrFエキシマレーザ光等を用いたレジストパターン形成に於いてこれまで問題となっていた種々の問題点を解決し、既に述べた如き種々の性能を有する、遠紫外光、KrFエキシマレーザ光に適したレジスト材料の提供を可能にした点に大きな特徴を有するものである。また、本発明のレジスト材料は本発明に係る酸発生剤を2種以上組合せて用いた場合にはレジストパターンの裾部のテールやスカムが解消するという効果を有する。この現象は、特に強い酸を発生する酸発生剤やより酸拡散の大きい酸発生剤がレジスト底部まで均質にポリマーの官能基を脱離させる事が出来る為と考えられる。この観点から、本発明のレジスト材料中の酸発生剤として一般式[2]で示される酸発生剤と、一般式[3]で示される酸発生剤、一般式[9]で示される酸発生剤又は一般式[12]で示される酸発生剤の組合せが特に良好な結果を与える。

【0122】本発明のレジスト材料は遠紫外光、KrFエキシマレーザ光等の紫外線によるパターン形成に最適であるが、i線露光、電子線や軟X線照射でも酸が発生し、化学増幅作用される事が確認されている。従って、本発明のレジスト材料は化学増幅作用を利用して低露光量の遠紫外光、KrFエキシマレーザ光、i線光や電子線或いは軟X線照射法によりパターン形成可能なレジスト材料である。

【0123】

【作 用】本発明の作用について具体例で説明すると、先ず、KrFエキシマレーザ光、遠紫外光等で露光された部位は例えば下記式1、式2、式3、式4又は式5で

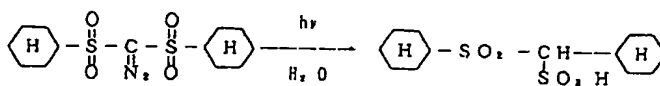
示される光反応に従って酸が発生する。

【0124】

\* 【式1】

\*

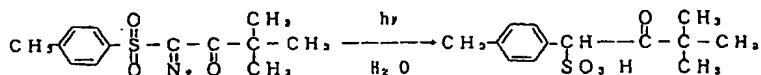
【式1】



【0125】

※ ※ 【式2】

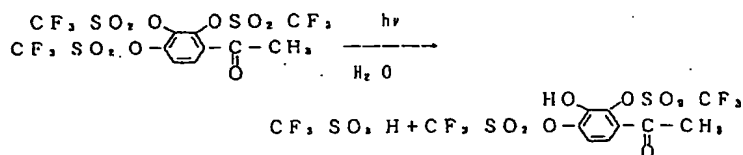
【式2】



【0126】

★ ★ 【式3】

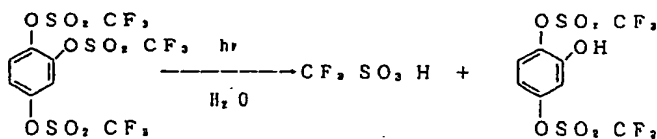
【式3】



【0127】

☆ ☆ 【式4】

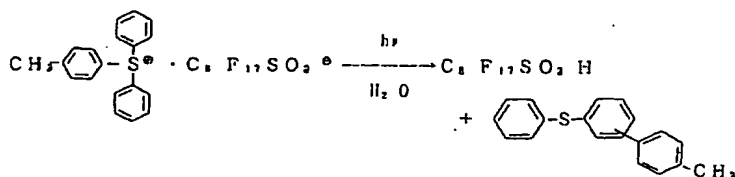
【式4】



【0128】

◆ ◆ 【式5】

【式5】



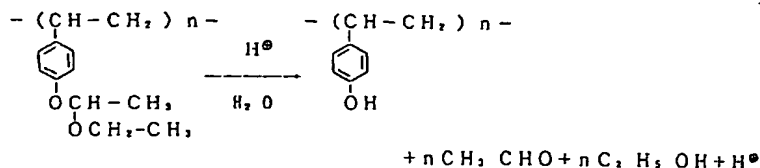
【0129】露光工程に続いて加熱処理すると下記式6  
の反応に従って本発明に係るポリマーの特定の官能基

\* となって、現像の際、現像液に溶出してくる。

【0130】

(式6では、1-エトキシエトキシ基として例示。)が酸 40 【式6】  
により化学変化を受けて水酸基となり、アルカリ可溶性\*

【式6】



【0131】他方、未露光部は酸が発生しない為、加熱  
処理しても化学変化は起こらず、かえって基板との密着

性強化の目的で用いたポリマーの親水性基部位を酸発生  
50 剤がアルカリ現像液の浸潤から保護する様な作用が発現

する。このように本発明のレジスト材料を用いてパターン形成を行った場合には露光部と未露光部との間でアルカリ現像液に対して大きな溶解度差を生じ、しかも未露光部のポリマーが基板に対して強い密着性を有している為、現像時に膜剥がれを引き起こさず、その結果、良好なコントラストを有したポジ型のパターンが形成される。また、前記式6で示されるように露光で発生した酸は触媒的に作用する為、露光は必要な酸を発生させるだけで良く、露光エネルギー量の低減が可能となる。

【0132】以下に実施例、製造例、参考例及び比較例を挙げて本発明を更に詳細に説明するが、本発明はこれ等により何等制約を受けるものではない。尚、実施例及び比較例で使用される一部の酸発生剤については、例えば特開平4-210960号公報(米国特許第5,216,135号明細書);特開平4-211258号公報(米国特許第5,350,660号明細書;EPC公開特許第0,440,374号);特開平5-249682号公報(EPC公開特許第0,520,642号);Y.Endo等, Chem. Pharm. Bull.,29(12)巻,3753頁(1981年);M.Desbois等, Bull. Chim. Soc. France,1974巻,1956頁又はC.D.Beard等, J. Org. Chem.,38巻,3673頁(1973年);橋本等, 日本化学雑誌,87(10)巻,1069頁(1966年)等に記載の方法で合成した。

#### 【0133】

##### 【実施例】

製造例1 ポリ(p-1-エトキシエトキシスチレン/p-ヒドロキシスチレン/p-メチルスチレン)の合成

(1)p-tert-ブトキシスチレン 100g (0.567モル)とp-メチルスチレン 3.54g (0.03モル)に2,2'-アゾビス(2-メチルプロピオン酸メチル)を添加して1,4-ジオキサン中、窒素気流下、80℃で6時間重合反応させた。反応液を冷却後、メタノール水溶液 5000ml中に注入して、晶析させた。析出晶を濾取、メタノール洗浄、減圧乾燥してポリ(p-tert-ブトキシスチレン/p-メチルスチレン) 92.3gを白色粉末晶として得た。得られたポリマーのp-tert-ブトキシスチレン単位とp-メチルスチレン単位の構成比率は<sup>1</sup>HNMR測定から約95:5であった。又、ポリスチレンを標準としたGPC測定の結果、重量平均分子量は約20000であった。

【0134】(2)上記(1)で得たポリ(p-tert-ブトキシスチレン/p-メチルスチレン) 70gを1,4-ジオキサンに溶解し濃塩酸 100mlを加えて70~80℃で4時間撈拌反応させた。冷却後、反応液を水 5000ml中に注入、晶析させた。析出晶を濾取、水洗、減圧乾燥してポリ(p-ヒドロキシスチレン/p-メチルスチレン) 47.6gを白色粉末晶として得た。得られたポリマーのp-ヒドロキシスチレン単位とp-メチルスチレン単位の構成比率は<sup>1</sup>HNMR測定から約95:5であった。

【0135】(3)上記(2)で得たポリ(p-ヒドロキシスチレン/p-メチルスチレン) 15.0gとエチルビニルエーテル 3.5gを1,4-ジオキサン 150mlに溶解し、これに

触媒量のp-トルエンスルホン酸ピリジニウム塩を添加し、室温で24時間撈拌反応させた。反応後、水 5000ml中に注入、晶析し、析出晶を濾取、水洗、減圧乾燥してポリ(p-1-エトキシエトキシスチレン/p-ヒドロキシスチレン/p-メチルスチレン) 11.5gを白色粉末晶として得た。得られたポリマーのp-1-エトキシエトキシスチレン単位とp-ヒドロキシスチレン単位およびp-メチルスチレン単位の構成比率は<sup>1</sup>HNMR測定から約35:60:5であった。重量平均分子量約20000(GPC法:ポリスチレン標準)。

【0136】製造例2 ポリ(p-1-エトキシエトキシスチレン/p-ヒドロキシスチレン/スチレン)の合成  
(1)p-tert-ブトキシスチレン 81.1g (0.46モル)とスチレン 4.6g (0.04モル)を用いて製造例1の(1)と同様にして重合反応及び後処理してポリ(p-tert-ブトキシスチレン/p-スチレン) 77.1gを白色粉末晶として得た。得られたポリマーのp-tert-ブトキシスチレン単位とスチレン単位の構成比率は<sup>1</sup>HNMR測定から約92:8であった。重量平均分子量約20000(GPC法:ポリスチレン標準)。

【0137】(2)上記(1)で得たポリ(p-tert-ブトキシスチレン/スチレン) 70gを用いて製造例1の(2)と同様にして反応及び後処理してポリ(p-ヒドロキシスチレン/スチレン) 44.0gを白色粉末晶として得た。得られたポリマーのp-ヒドロキシスチレン単位とスチレン単位の構成比率は<sup>1</sup>HNMRから約92:8であった。

【0138】(3)上記(2)で得たポリ(p-ヒドロキシスチレン/スチレン) 15.0gとビニルエチルエーテル 3.2gを用いて製造例1の(3)と同様にして反応及び後処理してポリ(p-1-エトキシエトキシスチレン/p-ヒドロキシスチレン/スチレン) 14.1gを白色粉末晶として得た。得られたポリマーのp-1-エトキシエトキシスチレン単位とp-ヒドロキシスチレン単位及びスチレン単位の構成比率は<sup>1</sup>HNMR測定から約32:60:8であった。重量平均分子量約20000(GPC法:ポリスチレン標準)。

【0139】製造例3 ポリ(p-1-エトキシエトキシスチレン/p-ヒドロキシスチレン/p-tert-ブトキシスチレン)の合成

(1)p-tert-ブトキシスチレン 17.6gに触媒量の2,2'-アゾビス(2-メチルプロピオン酸メチル)を添加してiso-プロパノール中、窒素気流下、80℃で6時間重合反応させた。反応液を冷却後、メタノール水溶液 1000ml中に注入して、晶析させ、析出晶を濾取、メタノール洗浄、減圧乾燥してポリ(p-tert-ブトキシスチレン) 16.7gを白色粉末晶として得た。重量平均分子量約20000(GPC法:ポリスチレン標準)。

【0140】(2)上記(1)で得たポリ(p-tert-ブトキシスチレン) 15.0gをiso-プロパノールに懸濁し濃塩酸 15mlを加えて70~80℃で4時間撈拌反応させた。冷却後、反応液を水 1000ml中に注入、晶析し、析出晶を

濾取、水洗、減圧乾燥してポリ(p-ヒドロキシスチレン/p-tert-ブトキシスチレン) 9.6 gを白色粉末晶として得た。得られたポリマーのp-ヒドロキシスチレン単位とp-tert-ブトキシスチレン単位の構成比率は<sup>1</sup>HNMR測定から約9:1であった。

【0141】(3)上記(2)で得たポリ(p-ヒドロキシスチレン/p-tert-ブトキシスチレン) 15.7 g及びエチルビニルエーテル 3.2 gを1,4-ジオキサン 140mlに溶解し、これに触媒量のp-トルエンスルホン酸ピリジニウム塩を添加し、室温で24時間攪拌反応させた。反応後、水 3000ml中に注入、晶析させ、析出晶を濾取、水洗、減圧乾燥してポリ(p-1-エトキシエトキシスチレン/p-ヒドロキシスチレン/p-tert-ブトキシスチレン) 16.0 gを白色粉末晶として得た。得られたポリマーのp-1-エトキシエトキシスチレン単位とp-ヒドロキシスチレン単位及びp-tert-ブトキシスチレン単位の構成比率は<sup>1</sup>HNMR測定から約3:6:1であった。重量平均分子量約 2000 (GPC法: ポリスチレン標準)。

【0142】製造例4 ポリ(p-1-メトキシ-1-メチルエトキシスチレン/p-ヒドロキシスチレン/p-tert-ブトキシスチレン)の合成

製造例3の(2)で得たポリ(p-ヒドロキシスチレン/p-tert-ブトキシスチレン) 15.7 gと2-メトキシ-1-プロペン 3.2 gをテトラヒドロフラン 120mlに溶解し、これに触媒量のオキシ塩化リンを添加し、室温で16時間攪拌反応させた。反応後、水 5000ml中に注入、晶析させ、析出晶を濾取、水洗、減圧乾燥してポリ(p-1-メトキシ-1-メチルエトキシスチレン/p-ヒドロキシスチレン/p-tert-ブトキシスチレン) 14.7 gを白色粉末晶として得た。得られたポリマーのp-1-メトキシ-1-メチルエトキシスチレン単位とp-ヒドロキシスチレン単位及びp-tert-ブトキシスチレン単位の構成比率は<sup>1</sup>HNMR測定から約3:6:1であった。重量平均分子量約 20000 (GPC法: ポリスチレン標準)。

【0143】製造例5 ポリ(p-1-エトキシエトキシスチレン/p-ヒドロキシスチレン/p-メトキシスチレン)の合成

(1)p-tert-ブトキシスチレン 77.6 g (0.44モル)とp-メトキシスチレン 8.1 g (0.06モル)を用いて製造例1の(1)と同様にして重合反応及び後処理を行い、ポリ(p-tert-ブトキシスチレン/p-メトキシスチレン) 77.1 gを白色粉末晶として得た。得られたポリマーのp-tert-ブトキシスチレン単位とp-メトキシスチレン単位の構成比率は<sup>1</sup>HNMR測定から約88:12であった。重量平均分子量約 20000 (GPC法: ポリスチレン標準)。

【0144】(2)上記(1)で得たポリ(p-tert-ブトキシスチレン/p-メトキシスチレン) 68.5 gを用いて製造例1の(2)と同様にして反応及び後処理してポリ(p-ヒドロキシスチレン/p-メトキシスチレン) 43.9 gを白色粉末晶として得た。得られたポリマーのp-ヒドロキ

シスチレン単位とp-メトキシスチレン単位の構成比率は<sup>1</sup>HNMRから約88:12であった。

【0145】(3)上記(2)で得たポリ(p-ヒドロキシスチレン/p-メトキシスチレン) 15.2 gとビニルエチルエーテル 2.9 gを用いて製造例1の(3)と同様にして反応及び後処理を行い、ポリ(p-1-エトキシエトキシスチレン/p-ヒドロキシスチレン/p-メトキシスチレン) 14.4 gを白色粉末晶として得た。得られたポリマーのp-1-エトキシスチレン単位とp-ヒドロキシスチレン単位及びp-メトキシスチレン単位の構成比率は<sup>1</sup>HNMR測定から約30:58:12であった。重量平均分子量約 20000 (GPC法: ポリスチレン標準)。

【0146】製造例6 ポリ(p-1-ベンジルオキシ-1-メチルエトキシスチレン/p-ヒドロキシスチレン/p-tert-ブトキシスチレン)の合成

(1)製造例3の(1)で得たポリ(p-tert-ブトキシスチレン) 15.0 gを1,4-ジオキサンに溶解し濃塩酸 20mlを加えて70~80℃で4時間攪拌反応させた。冷却後、反応液を水 1000ml中に注入、晶析させ、析出晶を濾取、水洗、減圧乾燥してポリ(p-ヒドロキシスチレン/p-tert-ブトキシスチレン) 9.4 gを白色粉末晶として得た。得られたポリマーのp-ヒドロキシスチレン単位とp-tert-ブトキシスチレン単位の構成比率は<sup>1</sup>HNMR測定から約95:5であった。

【0147】(2)上記(1)で得たポリ(p-ヒドロキシスチレン/p-tert-ブトキシスチレン) 15.4 gと1-ベンジルオキシ-1-プロペン 5.9 gを用いて製造例4と同様にして反応及び後処理を行い、ポリ(p-1-ベンジルオキシ-1-メチルエトキシスチレン/p-ヒドロキシスチレン/p-tert-ブトキシスチレン) 13.4 gを白色粉末晶として得た。得られたポリマーのp-1-ベンジルオキシスチレン単位とp-ヒドロキシスチレン単位及びp-tert-ブトキシスチレン単位の構成比率は<sup>1</sup>HNMR測定から約3:6:1であった。重量平均分子量約 20000 (GPC法: ポリスチレン標準)。

【0148】製造例7 ポリ(p-1-メトキシエトキシスチレン/p-ヒドロキシスチレン/p-クロルスチレン)の合成

(1)p-tert-ブトキシスチレン 83.7 g (0.475モル)とp-クロルスチレン 3.5 g (0.025モル)を用いて製造例1の(1)と同様にして重合反応及び後処理してポリ(p-tert-ブトキシスチレン/p-クロルスチレン) 75.9 gを白色粉末晶として得た。得られたポリマーのp-tert-ブトキシスチレン単位とp-クロルスチレン単位の構成比率は<sup>1</sup>HNMR測定から約95:5であった。重量平均分子量約 22000 (GPC法: ポリスチレン標準)。

【0149】(2)上記(1)で得たポリ(p-tert-ブトキシスチレン/p-クロルスチレン) 61.0 gを用いて製造例1の(2)と同様にして反応及び後処理を行い、ポリ(p-ヒドロキシスチレン/p-クロルスチレン) 36.0 gを白

色粉末晶として得た。得られたポリマーのp-ヒドロキスチレン単位とp-クロルスチレン単位の構成比率は<sup>1</sup>H NMR測定から約95:5であった。

【0150】(3)上記(2)で得たポリ(p-ヒドロキスチレン/p-クロルスチレン) 15.1gとビニルメチルエーテル 2.9gを用いて製造例1の(3)と同様にして反応及び後処理を行い、ポリ(p-1-エトキシエトキシスチレン/p-ヒドロキスチレン/p-クロルスチレン) 14.1gを白色粉末晶として得た。得られたポリマーのp-1-エトキシエトキシスチレン単位とp-ヒドロキスチレン単位及びp-クロルスチレン単位の構成比率は<sup>1</sup>H NMR測定から約35:60:5であった。重量平均分子量約22000(GPC法:ポリスチレン標準)。

【0151】製造例8 ポリ(p-1-エトキシエトキシスチレン/p-ヒドロキスチレン/p-アセチルオキシスチレン)の合成

(1)p-アセチルオキシスチレン 32.4gを用いて製造例3の(1)と同様にして重合反応及び後処理してポリ(p-アセチルオキシ)スチレン 30.0gを白色粉末晶として得た。重量平均分子量約15000(GPC法:ポリスチレン標準)。

【0152】(2)上記(1)で得たポリ(p-アセチルオキシ)スチレン 13.8gを1,4-ジオキサンに溶解し、濃塩酸 5mlを添加して70~80℃で2時間攪拌反応させた。冷却後、反応液を水 1000ml中に注入し、晶析させ、析出晶を濾取、水洗、減圧乾燥してポリ(p-ヒドロキスチレン/p-アセチルオキシスチレン) 9.5gを白色粉末晶として得た。得られたポリマーのp-ヒドロキスチレン単位とp-アセチルオキシスチレン単位の構成比率は<sup>1</sup>H NMR測定から約9:1であった。

【0153】(3)上記(2)で得たポリ(p-ヒドロキスチレン/p-アセチルオキシスチレン) 9.5g及びエチルビニルエーテル 2.2gを用いて製造例3の(3)と同様にして反応及び後処理を行い、得られた析出晶を濾取、水洗、減圧乾燥してポリ(p-1-エトキシエトキシスチレン/p-ヒドロキスチレン/p-アセチルオキシスチレン) 9.9gを白色粉末晶として得た。得られたポリマーのp-1-エトキシエトキシスチレン単位とp-ヒドロキスチレン単位及びp-アセチルオキシスチレン単位の構成比率は<sup>1</sup>H NMR測定から約35:55:10であった。重量平均分子量約17500(GPC法:ポリスチレン標準)。

【0154】製造例9 ポリ(p-1-エトキシエトキシスチレン/p-ヒドロキスチレン/p-テトラヒドロピラニルオキシスチレン)の合成

(1)製造例8の(1)で得たポリ(p-アセチルオキシスチレン) 16.2gを1,4-ジオキサンに溶解し、濃塩酸 25mlを注入して攪拌還流4時間行った。反応液を冷却後、水 1000ml中に注入、晶析させ、析出晶を濾取、水洗、減圧乾燥してポリ(p-ヒドロキスチレン) 11.4gを白色粉末晶として得た。

【0155】(2)上記(1)で得たポリ(p-ヒドロキスチレン) 10.8gを1,4-ジオキサン 72mlに溶解し、2,3-ジヒドロピラン 1.5g及びp-トルエンスルホン酸・ピリジン塩0.05gを添加し、25~30℃で15時間攪拌反応した。反応液を水 1000ml中に注入、晶析させ、析出晶を濾取、水洗、減圧乾燥してポリ(p-ヒドロキスチレン/p-テトラヒドロピラニルオキシスチレン) 10.0gを白色粉末晶として得た。得られたポリマーのp-ヒドロキスチレン単位とp-テトラヒドロピラニルオキシスチレン単位の構成比率は<sup>1</sup>H NMR測定から約92:8であった。

【0156】(3)上記(2)で得たポリ(p-ヒドロキスチレン/p-テトラヒドロピラニルオキシスチレン) 9.5gとエチルビニルエーテル 2.1gを用いて製造例3の(3)と同様にして反応及び後処理を行い、得られた析出晶を濾取、水洗、減圧乾燥してポリ(p-1-エトキシエトキシスチレン/p-ヒドロキスチレン/p-テトラヒドロピラニルオキシスチレン) 9.9gを白色粉末晶として得た。得られたポリマーのp-1-エトキシエトキシスチレン単位とp-ヒドロキスチレン単位及びp-テトラヒドロピラニルオキシスチレン単位の構成比率は<sup>1</sup>H NMR測定から約32:60:8であった。重量平均分子量約17000(GPC法:ポリスチレン標準)。

【0157】製造例10 ポリ(p-1-エトキシエトキシスチレン/p-ヒドロキスチレン/p-tert-ブトキシカルボニルオキシスチレン)の合成

(1)製造例3の(1)で得たポリ(p-tert-ブトキシスチレン) 35.3gをiso-プロパノールに懸濁し、濃塩酸 50mlを注入して攪拌還流4時間行った。反応液を冷却後、水 3000ml中に注入、晶析させ、析出晶を濾取、水洗、減圧乾燥してポリ(p-ヒドロキスチレン) 22.1gを白色粉末晶として得た。

【0158】(2)上記(1)で得たポリ(p-ヒドロキスチレン) 16.2gを酢酸エチル 60mlに溶解し、二炭酸ジtert-ブチル 3.3g及び無水炭酸カリウム 2.5gを添加し、室温で4時間攪拌反応させた。反応後、酢酸エチルを減圧留去し、残渣をアセトン80mlに溶解させ、水 100ml中に注入、晶析させ、析出晶を濾取、水洗、減圧乾燥してポリ(p-ヒドロキスチレン/p-tert-ブトキシカルボニルオキシスチレン) 12.1gを白色粉末晶として得た。得られたp-ヒドロキスチレン単位とp-tert-ブトキシカルボニルオキシスチレン単位の構成比率は<sup>1</sup>H NMR測定から約91:9であった。

【0159】(3)上記(2)で得たポリ(p-ヒドロキスチレン/p-tert-ブトキシカルボニルオキシスチレン) 11.4gとエチルビニルエーテル 2.5gを用いて製造例1の(3)と同様にして反応及び後処理を行い、ポリ(p-1-エトキシエトキシスチレン/p-ヒドロキスチレン/p-tert-ブトキシカルボニルオキシスチレン) 6.8gを白色粉末晶として得た。得られたポリマーのp-1-エトキシエトキシスチレン単位とp-ヒドロキスチレン単位及びp-

tert-ブトキシカルボニルオキシスチレン単位の構成比率は<sup>1</sup>HNMR測定から約30:61:9であった。重量平均分子量約 21500 (GPC法: ポリスチレン標準)。

【0160】製造例11 ポリ(p-1-メトキシエトキシスチレン/p-ヒドロキシスチレン/p-ビニルフェノキシ酢酸 tert-ブチル)の合成

(1)製造例10の(1)で得たポリ(p-ヒドロキシスチレン) 16.2gとモノクロル酢酸 tert-ブチル 3.0g及び無水炭酸カリウム 2.8gをアセトン 200mlに懸濁させ、2時間攪拌還流させた。冷却後、不溶物を濾別し、濾液を水 3000ml中に注入、晶析させ、析出物を濾取、水洗、減圧乾燥してポリ(p-ヒドロキシスチレン/p-ビニルフェノキシ酢酸 tert-ブチル) 15.8gを白色粉末晶として得た。得られたポリマーのp-ヒドロキシスチレン単位とp-ビニルフェノキシ酢酸 tert-ブチル単位の構成比率は<sup>1</sup>HNMR測定から約9:1であった。

【0161】(2)上記(1)で得たポリ(p-ヒドロキシスチレン/p-ビニルフェノキシ酢酸 tert-ブチル) 13.2gとメチルビニルエーテル 2.0gを用いて製造例1の(3)と同様にして反応及び後処理を行い、ポリ(p-1-メトキシエトキシスチレン/p-ヒドロキシスチレン/p-ビニルフェノキシ酢酸 tert-ブチル) 10.6gを白色粉末晶として得た。得られたポリマーのp-1-メトキシエトキシスチレン単位とp-ヒドロキシスチレン単位及びp-ビニルフェノキシ酢酸 tert-ブチル単位の構成比率は<sup>1</sup>HNMR測定から約35:55:10であった。重量平均分子量約 21000 (GPC法: ポリスチレン標準)。

【0162】製造例12 1,2,3-トリス(トリフルオロメタンスルホンオキシ)ベンゼンの合成

1,2,3-ベンゼントリオール 1.01g (8.01ミリモル)を塩化メチレン 60mlに懸濁し、γ-コリジン 4.14g (32.3ミリモル)を加えた後、トリフルオロメタンスルホン酸無水物 8.13g (28.8ミリモル)を-3~0℃以下で滴下した。次いで同温度で6時間攪拌反応させた後、水 50ml及びトルエン 50mlを注入し、攪拌次いで静置した。有機層を分取し、5%水酸化ナトリウム水溶液 50ml、次いで水 50mlで洗浄後無水硫酸マグネシウムで乾燥した。乾燥剤を濾別し、溶剤留去し、残渣をカラムクロマトグラフィ分離〔充填剤: ワコーゲル C-200; 溶離液: n-ヘキサン/酢酸エチル=1:20(V/V)〕し、1,2,3-トリス(トリフルオロメタンスルホンオキシ)ベンゼン 1.82gを白色結晶として得た。mp. 47.5~48.5℃。

<sup>1</sup>HNMR δ ppm (CDCl<sub>3</sub>): 7.59 (3H, 芳香環水素)。

I R (KBr錠) ν cm<sup>-1</sup>: 3116, 1137。

【0163】製造例13 2,3,4-トリス(トリフルオロメタンスルホンオキシ)アセトフェノンの合成

2,3,4-トリヒドロキシアセトフェノン 1.68g (10ミリモル)及びトリフルオロメタンスルホン酸無水物 9.88g (35ミリモル)を用いて製造例12と同様にして反応及び後処理を行い、得られた粗黄色油状物 (5.3g)を

カラムクロマトグラフィ分離〔充填剤: ワコーゲル C-200; 溶離液: n-ヘキサン/塩化メチレン=2/1〕し、2,3,4-トリス(トリフルオロメタンスルホンオキシ)アセトフェノン 2.77gを白色結晶として得た。mp. 74.8~76.4℃。

<sup>1</sup>HNMR δ ppm (CDCl<sub>3</sub>): 2.68 (3H, s, CH<sub>3</sub>), 7.67 (1H, d, J=8.8Hz), 7.89 (1H, d, J=8.8Hz)。

I R (KBr錠) ν cm<sup>-1</sup>: 3403, 3108, 2937, 1715, 1607, 1364 (SO<sub>2</sub>), 1123 (SO<sub>2</sub>)。

【0164】製造例14 2,2',4,4'-テトラ(トリフルオロメタンスルホンオキシ)ベンゾフェノンの合成  
2,2',4,4'-テトラヒドロキシベンゾフェノン 2.46g (10ミリモル)及びトリフルオロメタンスルホン酸無水物 13.3g (47ミリモル)を用いて製造例12と同様にして反応及び後処理を行い、得られた粗黄色油状物 (7.7g)をカラムクロマトグラフィ分離〔充填剤: ワコーゲル C-200; 溶離液: n-ヘキサン/塩化メチレン=7/3(V/V)〕し、2,2',4,4'-テトラ(トリフルオロメタンスルホンオキシ)ベンゾフェノン 2.1gを淡黄色結晶として得た。mp. 94.0~96.0℃。

<sup>1</sup>HNMR δ ppm (CDCl<sub>3</sub>): 7.35 (2H, d, J=2.20Hz, 芳香環水素), 7.51 (2H, dd, J=2.20Hz及びJ=8.43Hz, 芳香環水素), 7.88 (2H, d, J=8.43Hz, 芳香環水素)。

I R (KBr錠) ν cm<sup>-1</sup>: 3091, 1683, 1609, 1138 (SO<sub>2</sub>)。

【0165】製造例15 1,2,3-トリス(2,2,2-トリフルオロエタンスルホンオキシ)ベンゼンの合成

1,2,3-ベンゼントリオール 2.30g (18ミリモル)を塩化メチレン (80ml)に懸濁させ、トリエチルアミン 6.53g (64.5ミリモル)を注入した後、2,2,2-トリフルオロエタンスルホンクロライド 11.65g (64ミリモル)を-5~0℃で滴下した。同温度で2時間攪拌反応させ、室温で一夜放置した。反応液を冷水 120ml中に注入し、塩化メチレン (80ml)で抽出し、有機層を炭酸水素ナトリウムの飽和水溶液 (80ml)で1回、次いで水 (80ml)で1回洗浄した後無水硫酸マグネシウムで乾燥した。乾燥剤を濾別し、溶剤留去し、残渣油状物 (8.3g)をカラムクロマトグラフィ分離〔充填剤: ワコーゲル C-200 (和光純薬工業(株)商品名); 溶離液: n-ヘキサン/酢酸エチル=8/1(V/V)〕し、得られた結晶をn-ヘキサン/塩化メチレン混液 [2/1(V/V)]から再結晶して1,2,3-トリス(2,2,2-トリフルオロエタンスルホンオキシ)ベンゼン 1.2gを白色鱗片状晶として得た。mp. 73.5~75.0℃。

<sup>1</sup>HNMR δ ppm (DMSO-d<sub>6</sub>): 5.23~5.50 (6H, m, CH<sub>2</sub> × 3), 7.65~7.76 (3H, m, 芳香環水素)。

I R (KBr錠) ν cm<sup>-1</sup>: 3022, 2968, 1334 (SO<sub>2</sub>), 1156 (SO<sub>2</sub>)。

【0166】製造例16 2,3,4-トリス(2,5-ジクロロベンゼンスルホンオキシ)アセトフェノンの合成

2,3,4-トリヒドロキシアセトフェノン 1.18g (7ミリ



モル) 及びトリエチルアミン 2.02 g (20ミリモル) を塩化メチレン (20ml) に溶解し、0℃に冷却して2,5-ジクロルベンゼンスルホニルクロライド 4.90 g (20ミリモル) の塩化メチレン (10ml) 溶液を 0~2℃で滴下した。次いで同温度で1時間攪拌反応させた後、氷水 (100ml) 中に注入し、塩化メチレン抽出 (100ml×2) し、有機層を水洗 (100ml×2) の後、無水硫酸マグネシウムで乾燥した。乾燥剤を濾別し、濾液を濃縮し、残渣 7.3 g をメタノールから再結晶して2,3,4-トリス (2,5-ジクロルベンゼンスルホニルオキシ) アセトフェノン 3.0 g を白色結晶として得た。mp. 165.0~166.5℃。

<sup>1</sup>HNMR δ ppm (DMSO-d<sub>6</sub>) : 3.43 (3H, s, CH<sub>3</sub>CO), 7.46 (1H, d, J=9Hz, 芳香環水素), 7.64 (1H, d, J=8Hz, 芳香環水素), 7.79~7.98 (9H, m, 芳香環水素)。

IR (KBr錠) ν<sub>cm</sub><sup>-1</sup> : 1730 (C=O), 1190 (SO<sub>2</sub>)。

【0167】製造例17 ジフェニル-p-トリルスルホニウム・パーフルオロオクタンスルホネートの合成  
ジフェニルスルホキシド 2.02 g (10ミリモル) をトルエン (30ml) に溶解し、10℃以下でトリフルオロ酢酸無水物 4.2 g (20ミリモル) で滴下し、次いでこの混合物にパーフルオロオクタンスルホン酸 5.0 g (10ミリモル) を注入した。更に10℃以下で1時間、室温で2時間攪拌反応させた後、静置、分液して得た油層をトルエン 30ml で2回、次いでn-ヘキサン 30ml で3回洗浄してジフェニル-p-トリルスルホニウム・パーフルオロオクタンスルホネート 7.4 g を黄色粘稠油状物として得た。

<sup>1</sup>HNMR δ ppm (CDCl<sub>3</sub>) : 2.44 (3H, s, CH<sub>3</sub>), 7.46 (2H, d, J=8Hz, 芳香環水素), 7.60 (2H, d, J=8Hz, 芳香環水素), 7.65~7.73 (10H, m, 芳香環水素)。

【0168】製造例18 トリフェニルスルホニウム・p-トルエンスルホネートの合成

(1) 金属マグネシウム 12 g をエチルエーテル 500ml 中に懸濁し、これに臭化ベンゼン 83.5 g (0.54モル) を攪拌しながら還流下で滴下し、1時間攪拌還流を続けた。次いでこのグリニャール試薬にベンゼン 500ml を注入した後、500ml に濃縮した。この残液にジフェニルスルホキシド 30 g (0.15モル) のベンゼン (200ml) 溶液を注入して40時間攪拌還流した。この混合物を0℃に冷却後、40%ホウフッ化水素酸 50ml を0~5℃で滴下し、同温度で5時間攪拌反応させた。室温で一晩放置後、分液して得た水層を塩化メチレン抽出 (100ml×3) し、有機層を水洗し、無水硫酸ナトリウムで乾燥し、溶剤留去した。次いで残渣の粗結晶をクロロホルム/エチルエーテル混液から再結晶してホウフッ化トリフェニルスルホニウム 28 g を白色結晶として得た。mp. 291~292℃。

【0169】(2) 上記(1)で得たホウフッ化トリフェニルスルホニウム 1.0 g (3ミリモル) をエタノール 180 ml に溶解し、これにp-トルエンスルホン酸ナトリウム 0.58 g (3ミリモル) の水 (20ml) 溶液を激しく攪拌

下、室温で注入し、2時間室温で攪拌した。室温で一晩放置後、析出物を濾別し、濾液を減圧濃縮し、残渣をメタノール/エチルエーテル混液から再結晶してトリフェニルスルホニウム・p-トルエンスルホネート 1.15 g を白色針状晶として得た。mp. 100~102℃。

【0170】製造例19 トリフェニルスルホニウム・10-カンファースルホネートの合成

製造例18の(1)で得たホウフッ化トリフェニルスルホニウム 1.0 g (3ミリモル) をアセトン (50ml) に溶解し、これに10-カンファースルホン酸カリウム 0.80 g (3ミリモル) の水 (10ml) 溶液を激しく攪拌下、室温で注入し、1時間室温で攪拌した。室温で一晩放置後、析出物を濾別し、濾液を減圧濃縮し、残渣をメタノール/エチルエーテルから再結晶してトリフェニルスルホニウム・10-カンファースルホネート 1.20 g を白色針状晶として得た。mp. 66℃ (分解)。

【0171】参考例1 ポリ(p-1-エトキシエトキシスチレン/p-ヒドロキシスチレン) の合成

(1) p-tert-ブトキシスチレン 17.6 g に触媒量の2,2'-アゾビスイソブチロニトリルを添加して、トルエン中、窒素気流下、80℃で6時間重合反応させた。反応液を冷却後、メタノール 1000ml 中に注入、晶析させ、析出物を濾取、メタノール洗浄、減圧乾燥してポリ(p-tert-ブトキシスチレン) 16.8 g を白色粉末晶として得た。重量平均分子量 約 10000 (GPC法: ポリスチレン標準)。

【0172】(2) 上記(1)で得たポリ(p-tert-ブトキシスチレン) 15.0 g を1,4-ジオキサランに溶解し濃塩酸 10ml を加えて4時間攪拌還流させた。冷却後、反応液を水 1000ml 中に注入し、晶析させ、析出物を濾取、水洗、減圧乾燥してポリ(p-ヒドロキシスチレン) 9.7 g を白色粉末晶として得た。

【0173】(3) 上記(2)で得たポリ(p-ヒドロキシスチレン) 4.0 g 及びエチルビニルエーテル 1.2 g を1,4-ジオキサランとピリジンの混合液 35ml に溶解し、これに触媒量のp-トルエンスルホン酸を添加し、室温で24時間攪拌反応させた。反応後、水 1000ml 中に注入、晶析し、析出物を濾取、水洗、減圧乾燥してポリ(p-1-エトキシエトキシスチレン/p-ヒドロキシスチレン) 5.0 g を白色粉末晶として得た。得られたポリマーのp-1-エトキシエトキシスチレン単位とp-ヒドロキシスチレン単位の構成比率は<sup>1</sup>HNMR測定から約4:6であった。重量平均分子量 約 10000 (GPC法: ポリスチレン標準)。

【0174】参考例2 ポリ(p-テトラヒドロピラニルオキシスチレン/p-ヒドロキシスチレン) の合成

参考例1の(2)で得たポリ(p-ヒドロキシスチレン) 9.0 g を1,2-ジメトキシエタン 100ml に溶解し、次いで2,3-ジヒドロピラン 12.6 g 及び硫酸 0.5ml を加え30~40℃で15時間攪拌した。反応後、反応液を減圧濃縮し、残渣を炭酸ナトリウムで中和し、水 1000ml 中に注入、

晶析させ、析出晶を濾取、水洗、減圧乾燥してポリ(p-テトラヒドロピラニルオキシスチレン/p-ヒドロキシスチレン) 11.0 gを白色粉末晶として得た。得られたポリマーのp-テトラヒドロピラニルオキシスチレン単位とp-ヒドロキシスチレン単位の構成比率は<sup>1</sup>HNMR測定から約3:7であった。重量平均分子量約10000(GPC法:ポリスチレン標準)。

【0175】参考例3 ポリ(p-tert-ブトキシカルボニルオキシスチレン/p-ヒドロキシスチレン)の合成 (1)米国特許第4,491,628号(1985年)に記載の方法に従って得られたp-tert-ブトキシカルボニルオキシスチレン(22 g, 0.1モル)を用いて2,2'-アゾビス(2,4-ジメチルバレロニトリル)触媒存在下、トルエン中窒素気流下、90℃で4時間重合反応させた。反応液を冷却後、メタノール中に注入、晶析させ、析出晶を濾取、メタノール洗浄、減圧乾燥してポリ(p-tert-ブトキシカルボニルオキシスチレン) 15.2 gを白色粉末晶として得た。重量平均分子量約12000(GPC法:ポリスチレン標準)。

【0176】(2)上記(1)で得たポリ(p-tert-ブトキシカルボニルオキシスチレン) 7.0 gを1,4-ジオキサンに溶解し、濃塩酸 5 mlを加えて2時間攪拌還流させた。冷却後、反応液を水 1000 ml中に注入、晶析させ、析出晶を濾取、水洗、減圧乾燥してポリ(p-tert-ブトキシカルボニルオキシスチレン/p-ヒドロキシスチレン) 4.8 gを白色粉末晶として得た。得られたポリマーのp-tert-ブトキシカルボニルオキシスチレン単位とp-ヒドロキシスチレン単位の構成比率は<sup>1</sup>HNMR測定から約4:6であった。重量平均分子量約10000(GPC法:ポリスチレン標準)。

【0177】参考例4 ポリ(p-tert-ブトキシスチレン/p-ヒドロキシスチレン)の合成 参考例1の(1)で得たポリ(p-tert-ブトキシスチレン) 15.0 gを1,4-ジオキサンに溶解し、濃塩酸 10 mlを加えて80~85℃で3時間攪拌反応させた。反応液を冷却後、水中に注入、晶析し、析出晶を濾取、水洗、減圧乾燥してポリ(p-tert-ブトキシスチレン/p-ヒドロキシスチレン) 9.8 gを白色粉末晶として得た。得られたポリマーのp-tert-ブトキシスチレン単位とp-ヒドロキシスチレン単位の構成比率は<sup>1</sup>HNMR測定から約35:65であった。重量平均分子量約9000(GPC法:ポリスチレン標準)。

【0178】参考例5 9-ジアゾ-10-フェナントロンの合成 9,10-フェナンスレンキノ 2.08 g (20ミリモル)及びp-トルエンスルホニルヒドラジド 1.80 g (19ミリモル)をエタノール 20 mlに懸濁させ、攪拌還流10分間行った。冷却後、析出晶を濾取し、得られた粗結晶をシクロヘキサン/石油エーテルから再結晶して9-ジアゾ-10-フェナントロン 1.1 gを黄色針状晶として得た。 mp. 1

07~109℃。

I R (KBr錠)  $\nu_{\text{cm}^{-1}}$ : 2106 (CN<sub>2</sub>), 1615 (C=O)。

【0179】参考例6 1-ジアゾ-2-テトラロンの合成 ナトリウムエトキシド 20.0 g (0.29モル)をエタノール 600 ml中に溶解し、これに2-テトラロン 42.4 g (0.29モル)のエタノール (100 ml)溶液を0℃で滴下し、次いで-15℃以下でp-トルエンスルホニルアジド 59.2 g (0.3モル)を滴下し、-10~0℃で3時間攪拌反応させた。反応液を水 1000 ml中に注入し、塩化メチレン抽出 (500 ml×2)、有機層を水洗 (500 ml×3)した後、無水硫酸マグネシウムで乾燥した。乾燥剤を濾別し、溶剤留去して得た残渣油状物 72 gをカラム分離 [充填剤: ワコーゲル C-200; 溶離液: n-ヘキサン→塩化メチレン/n-ヘキサン(1/1)]し、更にn-ヘキサンから再結晶して1-ジアゾ-2-テトラロン 6.0 gを黄色結晶として得た。 mp. 42.5~44.2℃。

<sup>1</sup>HNMR  $\delta$  ppm (CDCl<sub>3</sub>): 2.66 (2H, t, J=7Hz), 3.02 (2H, t, J=7Hz), 6.98 (1H, d, J=8Hz), 7.10 (1H, t, J=8Hz), 7.21~7.29 (2H, m)。

I R (Neat)  $\nu_{\text{cm}^{-1}}$ : 2080 (CN<sub>2</sub>)。

【0180】参考例7 2-ジアゾ-1-テトラロンの合成 (1)α-テトラロン 4.4 g (30ミリモル)をエタノール 30 mlに溶解し、10℃に冷却し、90% tert-ブトキシカリウム 4.5 g (36ミリモル)を加えた後、同温度で30分攪拌した。次いで亜硝酸イソアミル 3.5 g (30ミリモル)を10℃で滴下し、同温度で5時間攪拌反応した。反応液を水中に注入し、濃塩酸で中和後、塩化メチレン抽出し、有機層を分取し、濃縮して得た暗褐色油状物 6.7 gをn-ヘキサンから結晶化させ、析出晶を濾取、乾燥して2-オキシイミノ-1-テトラロン 2.3 gを暗褐色結晶として得た。

<sup>1</sup>HNMR  $\delta$  ppm (CDCl<sub>3</sub>): 3.07 (2H, t, J=6Hz), 3.18 (2H, t, J=6Hz), 7.30 (1H, d, J=8Hz), 7.38 (1H, t, J=8Hz), 7.54 (1H, t, J=8Hz), 8.12 (1H, d, J=8Hz)。

【0181】(2)上記(1)で得た2-オキシイミノ-1-テトラロン 1.2 g (7ミリモル)及び水酸化ナトリウム 0.4 g (10ミリモル)を水 10 mlに懸濁させ、10℃以下で25%アンモニア水 4 mlを注入後次亜塩素酸 30 mlを10℃以下で滴下し、10℃で1時間攪拌反応させた。反応後析出晶を濾取、水洗、乾燥して粗結晶 0.90 gを得た。次いで粗結晶を塩化メチレンに溶解し、活性炭処理後、濃縮し、残渣をn-ヘキサンから結晶化させ、濾取、乾燥して2-ジアゾ-1-テトラロン 0.55 gを黄色結晶として得た。 mp. 50.0~52.0℃。

<sup>1</sup>HNMR  $\delta$  ppm (CDCl<sub>3</sub>): 3.01 (4H, m), 7.21 (1H, d, J=7Hz), 7.36 (1H, t, J=7Hz), 7.42 (1H, t, J=7Hz), 8.01 (1H, d, J=8Hz)。

I R (KBr錠)  $\nu_{\text{cm}^{-1}}$ : 2073 (CN<sub>2</sub>), 1629 (C=O)。

【0182】参考例8 9-ジアゾフルオレンの合成 (1)p-トルエンスルホニルヒドラジド 3.7 g (20ミリモ

ル)をエタノール(60ml)に懸濁させ、9-フルオレノン 3.6g(20ミリモル)を添加して6時間攪拌還流した。冷却後、析出晶を濾取、乾燥して9-フルオレノン p-トルエンスルホニルヒドラジド 5.4gを微黄色針状晶として得た。mp. 173~174℃。

I R (KBr錠)  $\nu$  cm<sup>-1</sup>: 3212, 3065, 1909, 1597, 1453, 1407, 1337, 1315。

【0183】(2)上記(1)で得た9-フルオレノン p-トルエンスルホニルヒドラジド 1.7g(5ミリモル)及びナトリウムエトキシド 0.3g(5ミリモル)をピリジン 20mlに懸濁させ、60~65℃で6時間攪拌反応させた。反応液を氷水 100ml中に注入し、塩化メチレン抽出した。有機層を分取し、濃縮して得た褐色油状物をカラムクロマトグラフィ分離[充填剤:ワコーゲル C-200(和光純薬工業(株)商品名);溶離液:酢酸エチル/n-ヘキサン=1/10]して9-ジアゾフルオレン 0.6gを橙黄色針状晶として得た。mp. 98.5~99.5℃。

<sup>1</sup>H NMR  $\delta$  ppm (CDCl<sub>3</sub>): 7.32 (2H, t, J=8Hz), 7.39 (2H, t, J=8Hz), 7.51 (2H, d, J=8Hz), 7.94 (2H, d, J=8Hz)。

I R (KBr錠)  $\nu$  cm<sup>-1</sup>: 2087 (CN<sub>2</sub>)。

【0184】参考例9 9-(2-メトキシエトキシ)メチルアントラセンの合成

2-メトキシエタノール 1000mlをベンゼン 1500mlに溶解させ、濃硫酸 3mlを注入した後、80℃に加温した。次いで9-アントラセンメタノール 45g(0.22モル)の2-メトキシエタノール(450ml)溶液を還流下、注入し、1.5時間攪拌還流させた。室温で一夜放置した後、飽和した炭酸水素ナトリウム水溶液で洗浄し、無水硫酸マグネシウムで乾燥した後、溶剤留去し、得られた残渣の粗油状物63gをカラムクロマトグラフィ分離[充填剤:ワコーゲル C-200;溶離液:n-ヘキサン/酢酸エチル=50/1→25/1→8/1(V/V)]して9-(2-メトキシエトキシ)メチルアントラセン47.6gを橙黄色油状物として得た。

<sup>1</sup>H NMR  $\delta$  ppm (CDCl<sub>3</sub>): 3.37 (3H, s, CH<sub>3</sub> O-), 3.53~3.57 (2H, t, CH<sub>3</sub> O-CH<sub>2</sub>O-), 3.73~3.77 (2H, t, CH<sub>3</sub> O-CH<sub>2</sub> CH<sub>2</sub> O-), 5.55 (2H, s, ArCH<sub>2</sub> O-), 7.43~7.56 (4H, m, 芳香環 2-H, 3-H, 6-H, 7-H), 7.99 (2H, d, J=9Hz, 芳香環 4-H, 5-H), 8.42 (2H, d, J=9Hz, 芳香環 1-H, 8-H), 8.44 (1H, s, 芳香環 10-H)。

I R (Neat)  $\nu$  cm<sup>-1</sup>: 1130。

【0185】参考例10 ポリ(p-ビニルフェノキシ酢酸 tert-ブチル/p-ヒドロキシスチレン)の合成

上記参考例1の(2)で得られたポリ(p-ヒドロキシスチレン) 4.0gとモノクロル酢酸 tert-ブチル 3.0g及び無水炭酸カリウム 2.8gをアセトン 35mlに懸濁させ、2時間攪拌還流させた。冷却後、不溶物を濾別し、濾液を水 1000ml中に注入、晶析させ、析出晶を濾取、水洗、減圧乾燥してポリ(p-ビニルフェノキシ酢酸 tert-

ブチル/p-ヒドロキシスチレン) 5.2gを白色粉末晶として得た。得られたポリマーのp-フェノキシ酢酸 tert-ブチル単位とp-ヒドロキシスチレン単位の構成比率は<sup>1</sup>H NMR測定から約1:1であった。重量平均分子量約11000(GPC法:ポリスチレン標準)。

【0186】参考例11 ポリ(p-1-エトキシエトキシスチレン/p-ヒドロキシスチレン/フマロニトリル)の合成

(1)p-tert-ブトキシスチレン 28.2g(0.16モル)及びフマロニトリル 3.1g(0.04モル)を触媒量の2,2'-アゾビス(2-メチルプロピオン酸メチル)の存在下、トルエン溶剤中、窒素気流下90℃で2時間重合反応させた。反応後、反応液をメタノール中に注入、晶析させ、析出晶を濾取、洗浄、乾燥してポリ(p-tert-ブトキシスチレン/フマロニトリル) 21.3gを白色粉末晶として得た。

【0187】(2)上記(1)で得たポリ(p-tert-ブトキシスチレン/フマロニトリル) 20.0gを用いて参考例1の(2)と同様にして反応及び後処理を行い、ポリ(p-ヒドロキシスチレン/フマロニトリル) 10.6gを白色粉末晶として得た。重量平均分子量約10000(GPC法:ポリスチレン標準)。

【0188】(3)上記(2)で得たポリ(p-ヒドロキシスチレン/フマロニトリル) 9.0g及びエチルビニルエーテル 3.0gを用いて参考例1の(3)と同様にして反応及び後処理を行い、ポリ(p-1-エトキシエトキシスチレン/p-ヒドロキシスチレン/フマロニトリル) 8.8gを白色粉末晶として得た。得られたポリマーのp-1-エトキシエトキシスチレン単位とp-ヒドロキシスチレン単位の構成比率は<sup>1</sup>H NMR測定から約4:6であった。重量平均分子量約11000(GPC法:ポリスチレン標準)。

【0189】参考例12 ポリ(p-1-メトキシエトキシスチレン/p-ヒドロキシスチレン)の合成

上記参考例1の(2)で得たポリ(p-ヒドロキシスチレン) 4.0g及びメチルビニルエーテル 4.0gを用いて参考例1の(3)と同様にして反応及び後処理を行い、ポリ(p-1-メトキシエトキシスチレン/p-ヒドロキシスチレン) 5.3gを白色粉末晶として得た。得られたポリマーのp-1-メトキシエトキシスチレン単位とp-ヒドロキシスチレン単位の構成比率は<sup>1</sup>H NMR測定から約92:8であった。重量平均分子量約10000(GPC法:ポリスチレン標準)。

【0190】参考例13 N-トリフルオロメタンスルホニルオキシビシクロ[2,2,1]-ヘプト-5-エン-2,3-ジカルボキシイミドの合成

トリフルオロメタンスルホン酸無水物 6.5g(23ミリモル)の塩化メチレン(20ml)溶液を0℃に冷却し、これにN-ヒドロキシビシクロ[2,2,1]-ヘプト-5-エン-2,3-ジカルボキシイミド 3.6g(20ミリモル)とピリジン 1.6gの塩化メチレン(10ml)溶液を0~5℃で

滴下した。同温度で15分攪拌反応させた後、反応液を水洗(20ml×3)、無水硫酸ナトリウムで乾燥、次いで溶剤留去し、残渣をエタノールから再結晶してN-トリフルオロメタンスルホニルオキシビシクロ[2,2,1]-ヘプト-5-エン-2,3-ジカルボキシイミド 6.1gを白色針状晶として得た。mp.89~90℃。

<sup>1</sup>HNMR δ ppm (CDCl<sub>3</sub>): 1.52 (1H, d, J=9Hz), 1.79 (1H, d, J=9Hz), 3.36 (2H, s), 3.48 (2H, s), 6.16 (2H, s)。

I R (KBr錠) ν<sub>cm</sub><sup>-1</sup>: 1757 (C=O), 1159 (SO<sub>2</sub>)。

【0191】参考例14 ジメチルフェニルスルホニウム・トリフルオロメタンスルホネートの合成

チオアニソール 2.48g (20ミリモル)を塩化メチレン(20ml)に溶解し、これに10℃以下でトリフルオロメタ\*

ポリ(p-1-エトキシエトキシスチレン/p-ヒドロキシスチレン/p-tert-ブトキシスチレン) [製造例3のポリマー]

ビス(シクロヘキシルスルホニル)ジアゾメタン 5.0g

プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート 0.3g

19.7g

【0193】上記のレジスト材料を3枚の基板(シリコンウェハー)上に夫々回転塗布し、90℃、90秒間ホットプレートでプリバークして1.0μm膜厚のレジスト材料膜を得た。次いでコンタクト露光機(バンドパスフィルターを用いて250nm付近の光のみ選択的に通過)で30秒、60秒及び90秒間ウェハー全面を露光した後、夫々を100℃、90秒間ホットプレートでポストバークした。次いで露光された各レジスト材料のポリマーを<sup>1</sup>HNMR測定した結果、何れもp-ヒドロキシスチレン単位とp-tert-\*

ポリ(p-1-エトキシエトキシスチレン/p-ヒドロキシスチレン/スチレン)

[製造例2のポリマー] 5.0g

ビス(1,1-ジメチルエチルスルホニル)ジアゾメタン 0.3g

プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート 14.7g

【0195】図1を用いて上記レジスト材料を使用したパターン形成方法を説明する。半導体基板等1上に上記レジスト材料2を回転塗布し、90℃、90秒間ホットプレート上でプリバーク後、1.0μmの膜厚のレジスト材料膜を得た(図1a)。次に248.4nmのKrFエキシマレーザ(NA 0.50)光3をマスク4を介して選択的に露光した(図1b)。そして100℃、90秒間ホットプレートでポストバーク後、アルカリ現像液(2.38%テトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液)で60秒間現像することにより、レジスト材料の露光部のみを溶解除去し、ポジ型パターン2aを得た(図1c)。得られたポジ型パターンは矩形な形状の0.22μmラインアンドスペースの解像性能を有しており、この時の露光量は約18mJ/cm<sup>2</sup>であった。

【0196】また、本レジスト材料を用いて露光から加熱処理(ポストバーク)迄の時間経過に対するパターン寸法変化を測定したが8時間経過しても0.22μmのライ

\*ンスルホン酸メチル 3.28g (20ミリモル)を滴下し、2時間攪拌還流させた。反応液を冷却後、n-ヘキサン(75ml)中に注入し、析出晶を濾取、n-ヘキサン洗浄、乾燥して粗結晶 5.35gを得た。次いで粗晶をiso-プロパノールから再結晶してジメチルフェニルスルホニウム・トリフルオロメタンスルホネート 4.8gを白色鱗片状晶として得た。mp.106.0~107.2℃。 <sup>1</sup>HNMR δ ppm (CDCl<sub>3</sub>): 3.00 (6H, s, CH<sub>3</sub> ×2), 7.32 (2H, t, J=7Hz), 7.42 (1H, t, J=7Hz), 7.68 (2H, d, J=7Hz)。

I R (KBr錠) ν<sub>cm</sub><sup>-1</sup>: 3023, 2947, 1451, 1426, 1254, 1228, 1154。

【0192】実施例1 下記の組成から成るフォトレジスト材料を調製した。

※ブトキシスチレン単位の構成比率が約9:1のコポリマーであり、p-1-エトキシエトキシスチレン単位は全く検出されなかった。従って、1-エトキシエチル基のみが選択的に露光により発生した酸の存在下で化学増幅作用を受けて脱離し、p-tert-ブチル基は全く化学増幅されていないことが確認された。

【0194】実施例2 下記組成から成るフォトレジスト材料を調製した。

ンアンドスペースは全く問題なく解像された。

【0197】また、本レジスト材料を用いた場合、図2に示す様にマスキリニアリティは0.25μm迄良好であった。又、デフォーカスで露光した場合、0.30μmラインアンドスペースに対し、±0.8μm迄形状の劣化がなく、十分なフォーカスマージンが得られた。パターン側壁も滑らかであり、スカムも観察されなかった。

【0198】更に本レジスト材料は調製して23℃で1ヶ月間保管した後、上記同様にしてパターン形成した結果、同露光量で0.22μmラインアンドスペースのポジ型パターンを解像し、貯蔵安定性は良好であった。

【0199】実施例3~16

下記表1~4の各組成から成るフォトレジスト材料を夫々調製した。

【0200】

[表1]

表 1

|       |  |        |
|-------|--|--------|
| 実施例 3 | ポリ (p-1-エトキシエトキシスチレン/p-ヒドロキシスチレン/p-メチルスチレン) [製造例 1 のポリマー]                | 5.0 g  |
|       | ビス (1-メチルエチルスルホニル) ジアゾメタン  | 0.6 g  |
|       | プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート   | 14.4 g |
| 実施例 4 | ポリ (p-1-メトキシ-1-メチルエトキシスチレン/p-ヒドロキシスチレン/p-tert-ブトキシスチレン) [製造例 4 のポリマー]    | 5.0 g  |
|       | ビス (1-メチルエチルスルホニル) ジアゾメタン  | 0.6 g  |
|       | プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート   | 14.4 g |
| 実施例 5 | ポリ (p-1-エトキシエトキシスチレン/p-ヒドロキシスチレン/p-メトキシスチレン) [製造例 5 のポリマー]               | 5.0 g  |
|       | ビス (1,1-ジメチルエチルスルホニル) ジアゾメタン   | 0.6 g  |
|       | プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート   | 14.4 g |
| 実施例 6 | ポリ (p-1-ベンジルオキシ-1-メチルエトキシスチレン/p-ヒドロキシスチレン/p-tert-ブトキシスチレン) [製造例 6 のポリマー] | 5.0 g  |
|       | 1-ジアゾ-1-メチルスルホニル-4-フェニルブタン-2-オン  | 0.7 g  |
|       | 3-メトキシプロピオン酸メチル  | 17.3 g |

【0201】

\* \* 【表2】

表 2

|       |   |        |
|-------|---|--------|
| 実施例 7 | ポリ (p-1-エトキシエトキシスチレン/p-ヒドロキシスチレン/p-tert-ブトキシスチレン)       | 5.0 g  |
|       | ビス (シクロヘキシルスルホニル) ジアゾメタン                                | 0.5 g  |
|       | 9-ジアゾ-10-フェナントロン [参考例 5 の紫外線吸収剤]                        | 0.1 g  |
|       | プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート                                | 14.4 g |
| 実施例 8 | ポリ (p-1-エトキシエトキシスチレン/p-ヒドロキシスチレン/スチレン)                  | 5.0 g  |
|       | 1-ジアゾ-1-シクロヘキシルスルホニル-3,3-ジメチル-2-ブタノン                    | 0.7 g  |
|       | 1-ジアゾ-2-テトラロン [参考例 6 の紫外線吸収剤]                           | 0.1 g  |
|       | 乳酸エチル   | 17.2 g |
| 実施例 9 | ポリ (p-1-メトキシ-1-メチルエトキシスチレン/p-ヒドロキシスチレン/p-tert-ブトキシスチレン) | 5.0 g  |
|       | ビス (シクロヘキシルスルホニル) ジアゾメタン                                | 0.7 g  |
|       | 2-ジアゾ-1-テトラロン [参考例 7 の紫外線吸収剤]                           | 0.1 g  |
|       | プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート                                | 14.2 g |

【0202】

【表3】

表 3

|        |   |       |
|--------|---|-------|
| 実施例 10 | ポリ (p-1-メトキシエトキシスチレン/p-ヒドロキシスチレン/<br>p-クロルスチレン) [製造例7のポリマー] | 5.0g  |
|        | 1-ジアゾ-1-メチルスルホニル-4-フェニルブタン-2-オン                             | 0.6g  |
|        | プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート                                    | 15.4g |
| 実施例 11 | ポリ (p-1-エトキシエトキシスチレン/p-ヒドロキシスチレン/<br>p-メトキシスチレン)            | 5.0g  |
|        | ビス (1,1-ジメチルエチルスルホニル) ジアゾメタン                                | 0.5g  |
|        | 9-ジアゾフルオレン [参考例8の紫外線吸収剤]                                    | 0.1g  |
| 実施例 12 | 3-メトキシプロピオン酸メチル   | 17.4g |
|        | ポリ (p-1-エトキシエトキシスチレン/p-ヒドロキシスチレン/<br>p-tert-ブトキシスチレン)       | 5.0g  |
|        | ビス (シクロヘキシルスルホニル) ジアゾメタン                                    | 0.7g  |
| 実施例 13 | 9- (2-メトキシエトキシ) メチルアントラセン<br>[参考例9の紫外線吸収剤]                  | 0.1g  |
|        | プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート                                    | 14.2g |
|        | ポリ (p-1-エトキシエトキシスチレン/p-ヒドロキシスチレン/<br>スチレン)                  | 5.0g  |
| 実施例 14 | 1-アセチル-1- (1-メチルエチルスルホニル) ジアゾメタン                            | 0.6g  |
|        | 9-ジアゾ-10-フェナントロン  | 0.1g  |
|        | 乳酸エチル   | 17.3g |

【0203】

\* \* 【表4】

表 4

|        |   |       |
|--------|---|-------|
| 実施例 14 | ポリ (p-1-エトキシエトキシスチレン/p-ヒドロキシスチレン/<br>p-メチルスチレン)             | 5.0g  |
|        | ビス (1,1-ジメチルエチルスルホニル) ジアゾメタン                                | 0.6g  |
|        | 9- (2-メトキシエトキシ) メチルアントラセン                                   | 0.1g  |
| 実施例 15 | プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート                                    | 14.3g |
|        | ポリ (p-1-エトキシエトキシスチレン/p-ヒドロキシスチレン/<br>p-tert-ブトキシスチレン)       | 5.0g  |
|        | ビス (シクロヘキシルスルホニル) ジアゾメタン                                    | 0.7g  |
| 実施例 16 | 9- (2-メトキシエトキシ) メチルアントラセン                                   | 0.1g  |
|        | プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート                                    | 14.2g |
|        | ポリ (p-1-メトキシ-1-メチルエトキシスチレン/<br>p-ヒドロキシスチレン/p-tert-ブトキシスチレン) | 5.0g  |
| 実施例 17 | 1-ジアゾ-1-メチルスルホニル-4-フェニルブタン-2-オン                             | 0.6g  |
|        | ジメチルフェニルスルホニウム・トリフルオロメタンスルホネート<br>[参考例14の酸発生剤]              | 0.1g  |
|        | 9- (2-メトキシエトキシ) メチルアントラセン                                   | 0.1g  |
| 実施例 18 | プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート                                    | 14.4g |

【0204】 上で調製した各レジスト材料を用いて夫 50 ヶ、実施例2と同様にしてパターン形成を行った。結果

を表5に示す。  
【0205】

\*【表5】

\*

表 5

| 実施例 | 露光量<br>(mJ/cm <sup>2</sup> ) | 露光から加熱処理迄の時<br>間と解像性能(μm L/S) |      |      | マスク<br>リニアリティ | 貯蔵安定性 |
|-----|------------------------------|-------------------------------|------|------|---------------|-------|
|     |                              | 即時                            | 30分  | 8時間  |               |       |
| 3   | 18                           | 0.22                          | 0.22 | 0.22 | 良好            | 良好    |
| 4   | 28                           | 0.24                          | 0.24 | 0.24 | 良好            | 良好    |
| 5   | 36                           | 0.24                          | 0.24 | 0.24 | 良好            | 良好    |
| 6   | 18                           | 0.24                          | 0.24 | 0.24 | 良好            | 良好    |
| 7   | 26                           | 0.22                          | 0.22 | 0.22 | 良好            | 良好    |
| 8   | 33                           | 0.22                          | 0.22 | 0.22 | 良好            | 良好    |
| 9   | 35                           | 0.24                          | 0.24 | 0.24 | 良好            | 良好    |
| 10  | 17                           | 0.24                          | 0.24 | 0.24 | 良好            | 良好    |
| 11  | 40                           | 0.24                          | 0.24 | 0.24 | 良好            | 良好    |
| 12  | 33                           | 0.22                          | 0.22 | 0.22 | 良好            | 良好    |
| 13  | 26                           | 0.22                          | 0.22 | 0.22 | 良好            | 良好    |
| 14  | 33                           | 0.22                          | 0.22 | 0.22 | 良好            | 良好    |
| 15  | 35                           | 0.22                          | 0.22 | 0.22 | 良好            | 良好    |
| 16  | 16                           | 0.24                          | 0.24 | 0.24 | 良好            | 良好    |

【0206】表5から明らかな如く実施例3～16の何れの実施例に於ても実施例2と同様、ポジ型パターンを形成し、実施例2と同様に露光から加熱処理（ポストバーク）迄に8時間経過しても0.22～0.24μmライン アンド スペースが全く問題なく解像された。又、0.30μmライン アンド スペースに対し、±0.8μm以上のフ

※オーカスマージンが得られた。又、マスクリニアリティも0.25μm迄良好であった。更に実施例3～16の何れのレジスト材料も貯蔵安定性は問題なかった。

【0207】実施例17 下記の組成から成るフォトリジスト材料を調製した。

|   |         |
|---|---------|
| ポリ (p-1-エトキシエトキシスチレン/p-ヒドロキシスチレン/p-tert-ブトキシスチレン) | 5.0 g   |
| ビス (シクロヘキシルスルホニル) ジアゾメタン                          | 0.3 g   |
| 1,2,3-トリス (トリフルオロメタンスルホニルオキシ) ベンゼン                |         |
| 【製造例12の酸発生剤】                                      | 0.03 g  |
| プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート                          | 19.67 g |

【0208】上記のレジスト材料を用いて、実施例2と同様にしてパターン形成を行った。得られたパターンは矩形な形状の0.22μmライン アンド スペースの解像性能を有しており、この時の露光量は約14mJ/cm<sup>2</sup>であつた。

【0209】又、本レジスト材料を用いて露光から加熱処理（ポストバーク）迄の時間経過に対するパターン寸法変化を測定したが8時間経過しても0.22μmライン アンド スペースは全く問題なく解像された。

【0210】又、本レジスト材料を用いた場合、マスクリニアリティは0.25μm迄良好であった。更にデフォーカスで露光した場合、0.30μmライン アンド スペースに対して±0.8μm迄形状の劣化がなく十分なフォーカスマージンが得られた。

【0211】本レジスト材料によるパターンはその側壁が滑らかである。又、レジスト底部迄十分な酸が供給された為、図3に示される様にパターンの裾部のテールやスカムは全く観察されなかった。更に本レジスト材料は調製して23℃で1ヶ月間保管した後、上記同様にしてパターン形成した結果、同露光量で0.22μmライン アンド スペースのポジ型パターンを解像し、貯蔵安定性は良好であった。

【0212】実施例18～29

下記表6～9の各組成から成るフォトリジスト材料を夫々調製した。

【0213】

【表6】

表 6

|        |   |         |
|--------|---|---------|
| 実施例 18 | ポリ (p-1-エトキシエトキシスチレン/p-ヒドロキシスチレン/<br>p-tert-ブトキシスチレン)       | 5.5 g   |
|        | ビス (1,1-ジメチルエチルスルホニル) ジアゾメタン                                | 0.3 g   |
|        | 2,3,4-トリス (トリフルオロメタンスルホニルオキシ) アセトフェノン<br>[製造例 13 の酸発生剤]     | 0.05 g  |
|        | プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート                                    | 19.17 g |
| 実施例 19 | ポリ (p-1-メトキシエトキシスチレン/p-ヒドロキシスチレン/<br>p-tert-ブトキシスチレン)       | 5.0 g   |
|        | ビス (1,1-ジメチルエチルスルホニル) ジアゾメタン                                | 0.3 g   |
|        | 2,2',4,4'-テトラ (トリフルオロメタンスルホニルオキシ)<br>ベンゾフェノン [製造例 14 の酸発生剤] | 0.05 g  |
|        | プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート                                    | 19.67 g |
| 実施例 20 | ポリ (p-1-メトキシ-1-メチルエトキシスチレン/p-ヒドロキシ<br>スチレン/p-tert-ブトキシスチレン) | 5.0 g   |
|        | 1-ジアゾ-1-メチルスルホニル-4-フェニルブタン-2-オン                             | 0.3 g   |
|        | 1,2,3-トリス (2,2,2-トリフルオロエタンスルホニルオキシ) ベンゼン<br>[製造例 15 の酸発生剤]  | 0.05 g  |
|        | 9- (2-メトキシエトキシ) メチルアントラセン                                   | 0.1 g   |
|        | プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート                                    | 14.57 g |

【0214】

\* \* 【表7】

表 7

|        |   |         |
|--------|---|---------|
| 実施例 21 | ポリ (p-1-エトキシエトキシスチレン/p-ヒドロキシスチレン/<br>p-アセチルオキシスチレン) [製造例 8 のポリマー]               | 5.0 g   |
|        | ビス (1,1-ジメチルエチルスルホニル) ジアゾメタン  | 0.3 g   |
|        | ジフェニル-p-トリルスルホニウム・パーフルオロオクタン<br>スルホネート [製造例 17 の酸発生剤]                           | 0.02 g  |
|        | プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート  | 14.68 g |
| 実施例 22 | ポリ (p-1-エトキシエトキシスチレン/p-ヒドロキシスチレン/p-テ<br>ラヒドロピラニルオキシスチレン) [製造例 9 のポリマー]          | 5.0 g   |
|        | ビス (1,1-ジメチルエチルスルホニル) ジアゾメタン  | 0.3 g   |
|        | 2,3,4-トリス (2,5-ジクロルベンゼンスルホニルオキシ)<br>アセトフェノン [製造例 16 の酸発生剤]                      | 0.02 g  |
|        | 乳酸エチル   | 14.65 g |
| 実施例 23 | ポリ (p-1-エトキシエトキシスチレン/p-ヒドロキシスチレン/<br>p-tert-ブトキシカルボニルオキシスチレン)<br>[製造例 10 のポリマー] | 5.0 g   |
|        | ビス (シクロヘキシルスルホニル) ジアゾメタン  | 0.3 g   |
|        | トリフェニルスルホニウム・トリフルオロメタンスルホネート<br>[市販品]   | 0.02 g  |
|        | プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート  | 14.65 g |

【0215】

50 【表8】



表 8

|        |  |        |
|--------|--|--------|
| 実施例 24 | ポリ (p-1-メトキシエトキシスチレン/p-ヒドロキシスチレン/p-ビニルフェノキシ酢酸 tert-ブチル) [製造例 11 のポリマー] | 5.0 g  |
|        | ビス (1-メチルエチルスルホニル) ジアゾメタン  | 0.3 g  |
|        | 2,3,4-トリス (2,5-ジクロルベンゼンスルホニルオキシ) アセトフェノン                               | 0.03 g |
|        | プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート   | 14.7 g |
|        |  |        |
| 実施例 25 | ポリ (p-1-エトキシエトキシスチレン/p-ヒドロキシスチレン/p-tert-ブトキシスチレン)                      | 5.0 g  |
|        | ビス (シクロヘキシルスルホニル) ジアゾメタン   | 0.3 g  |
|        | トリフェニルスルホニウム・トリフルオロメタンスルホネート   | 0.03 g |
|        | プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート   | 14.7 g |
|        |  |        |
| 実施例 26 | ポリ (p-1-エトキシエトキシスチレン/p-ヒドロキシスチレン/p-tert-ブトキシカルボニルオキシスチレン)              | 5.0 g  |
|        | ビス (1,1-ジメチルエチルスルホニル) ジアゾメタン   | 0.3 g  |
|        | メチルスルホニル-p-トルエンスルホニルジアゾメタン   | 0.03 g |
|        | 乳酸エチル  | 14.8 g |
|        |  |        |

【0216】

\* \* 【表9】

表 9

|        |   |        |
|--------|---|--------|
| 実施例 27 | ポリ (p-1-エトキシエトキシスチレン/p-ヒドロキシスチレン/p-tert-ブトキシスチレン)         | 5.5 g  |
|        | 1-アセチル-1- (1-メチルエチルスルホニル) ジアゾメタン                          | 0.3 g  |
|        | ジフェニル-p-トリルスルホニウム・パーフルオロオクタン                              |        |
|        | スルホネート  | 0.03 g |
|        | プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート                                  | 14.2 g |
| 実施例 28 | ポリ (p-1-エトキシエトキシスチレン/p-ヒドロキシスチレン/p-tert-ブトキシカルボニルオキシスチレン) | 5.0 g  |
|        | ビス (シクロヘキシルスルホニル) ジアゾメタン                                  | 0.3 g  |
|        | トリフェニルスルホニウム・10-カンファースルホネート                               |        |
|        | [製造例 19 の酸発生剤]  | 0.03 g |
|        | プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート                                  | 14.4 g |
| 実施例 29 | ポリ (p-1-エトキシエトキシスチレン/p-ヒドロキシスチレン/p-tert-ブトキシスチレン)         | 5.0 g  |
|        | ビス (1,1-ジメチルエチルスルホニル) ジアゾメタン                              | 0.3 g  |
|        | トリフェニルスルホニウム・p-トルエンスルホネート                                 |        |
|        | [製造例 18 の酸発生剤]  | 0.03 g |
|        | プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート                                  | 14.4 g |

【0217】上で調製した各レジスト材料を用いて夫々、実施例2と同様にしてパターン形成を行った。結果を表10に示す。

【0218】  
【表10】

表 10

| 実施例 | 露光量<br>(mJ/cm <sup>2</sup> ) | 露光から加熱処理迄の時<br>間と解像性能(μm L/S) |      |      | マスク<br>リニアリティ | 貯蔵安定性 |
|-----|------------------------------|-------------------------------|------|------|---------------|-------|
|     |                              | 即時                            | 30分  | 8時間  |               |       |
| 18  | 18                           | 0.22                          | 0.22 | 0.22 | 良好            | 良好    |
| 19  | 30                           | 0.22                          | 0.22 | 0.22 | 良好            | 良好    |
| 20  | 35                           | 0.24                          | 0.24 | 0.24 | 良好            | 良好    |
| 21  | 30                           | 0.24                          | 0.24 | 0.24 | 良好            | 良好    |
| 22  | 35                           | 0.24                          | 0.24 | 0.24 | 良好            | 良好    |
| 23  | 30                           | 0.24                          | 0.24 | 0.24 | 良好            | 良好    |
| 24  | 30                           | 0.24                          | 0.24 | 0.24 | 良好            | 良好    |
| 25  | 28                           | 0.22                          | 0.22 | 0.22 | 良好            | 良好    |
| 26  | 28                           | 0.22                          | 0.22 | 0.22 | 良好            | 良好    |
| 27  | 33                           | 0.22                          | 0.22 | 0.22 | 良好            | 良好    |
| 28  | 25                           | 0.22                          | 0.22 | 0.22 | 良好            | 良好    |
| 29  | 28                           | 0.24                          | 0.24 | 0.24 | 良好            | 良好    |

【0219】表10から明らかな如く、実施例18～29の何れの実施例に於ても実施例2と同様に露光から加熱処理（ポストバーク）迄に8時間経過しても0.22～0.24μmライン アンド スペースが全く問題なく解像された。又、本レジスト材料を用いた場合、マスクリニアリティは0.25μm迄良好であった。又、デフォーカスで露光した場合、本レジスト材料によるパターンの側壁は滑らかである。又、レジスト底部迄十分な酸が供給された\*

ポリ (p-1-エトキシエトキシスチレン/p-ヒドロキシスチレン/  
p-tert-ブトキシスチレン)

5.0 g

トリフェニルスルホニウム・トリフルオロメタンスルホネート

0.3 g

プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート

14.7 g

【0221】上記レジスト材料を半導体基板上に回転塗布し、90℃、90秒間ホットプレート上でプリバークして1.0μmの膜厚のレジスト材料膜を形成した後、このレ ※

ポリアクリル酸

2.0 g

パーフルオロオクタンスルホン酸

2.5 g

ノニオン系フツ素含有界面活性剤

0.2 g

水

95.3 g

【0222】次いで実施例2と同様にしてパターン形成を行った。得られたパターンは矩形的形状の0.22μmライン アンド スペースの解像性能を有しており、この時の露光量は約15mJ/cm<sup>2</sup>であった。又、露光から加熱処理迄の時間経過に対するパターン寸法を測定したが8時間経過しても0.22μmライン アンド スペースは解像された。又、本レジスト材料を前記の水溶性オーバーコート材料と併用する事により、マスクリニアリティは0.25μm迄良好であり、パターン底部のテールやスカムは全く観察されなかった。更に貯蔵安定性も問題なかった。

【0223】比較例1～14

\* 為、パターン底部のテールやスカムが全く観察されなかった。又、0.30μmライン アンド スペースに対して±0.8μm以上のフォーカスマージンが得られた。更に実施例18～29の何れのレジスト材料も貯蔵安定性は問題なかった。

【0220】実施例30 下記の組成から成るフォトレジスト材料を調製した。

※ジスト材料膜の上に下記の組成から成るオーバーコート材料を厚さが0.1～0.15μmになるように回転塗布した。

比較の為、表11～14の各組成から成るフォトレジスト材料を夫々調製し、夫々実施例2と同様にしてパターン形成を行った。結果を表15～16に示す。又、比較例1の露光後30分経過して加熱処理（ポストバーク）、現像した場合のパターン結果（膜張り現象：T-shape）を図4に、比較例2及び3の露光後30分経過して加熱処理、現像した場合と比較例4～8及び比較例10～14の露光後15分経過して加熱処理、現像した場合及び比較例9の露光後8時間経過して加熱処理、現像した場合のパターン結果（パターン形成不可）を図5に示す。

【0224】

【表11】

表 11

|       |   |                          |
|-------|---|--------------------------|
| 比較例 1 | ポリ (p-テトラヒドロピラニルオキシシスチレン/p-ヒドロキシ<br>スチレン) [参考例2のポリマー]<br>ビス (シクロヘキシルスルホニル) ジアゾメタン<br>ジエチレングリコールジメチルエーテル             | 5.0 g<br>0.3 g<br>14.7 g |
| 比較例 2 | ポリ (p-tert-ブトキシシスチレン/p-ヒドロキシシスチレン)<br>[参考例4のポリマー]<br>ビス (シクロヘキシルスルホニル) ジアゾメタン<br>ジエチレングリコールジメチルエーテル                 | 5.0 g<br>0.3 g<br>14.7 g |
| 比較例 3 | ポリ (p-tert-ブトキシカルボニルオキシシスチレン/<br>p-ヒドロキシシスチレン) [参考例3のポリマー]<br>ビス (シクロヘキシルスルホニル) ジアゾメタン<br>ジエチレングリコールジメチルエーテル        | 5.0 g<br>0.3 g<br>14.7 g |
| 比較例 4 | ポリ (p-tert-ブトキシカルボニルオキシシスチレン/<br>p-ヒドロキシシスチレン)<br>トリフェニルスルホニウム・トリフルオロメタンスルホネート<br>[市販品]<br>プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート | 5.0 g<br>0.5 g<br>14.5 g |
| 比較例 5 | ポリ (p-テトラヒドロピラニルオキシシスチレン/<br>p-ヒドロキシシスチレン)<br>ジフェニルヨードニウムヘキサフルオロホスフェート [市販品]<br>ジエチレングリコールジメチルエーテル                  | 5.0 g<br>0.3 g<br>14.7 g |

【0225】

30 【表12】

表 12

|       |   |                                   |
|-------|---|-----------------------------------|
| 比較例 6 | ポリ (p-tert-ブトキシスチレン/p-ヒドロキシスチレン)<br>トリフェニルスルホニウムヘキサフルオロホスフェート<br>ジエチレングリコールジメチルエーテル   | 5.0 g<br>0.3 g<br>14.7 g          |
| 比較例 7 | ポリ (p-tert-ブトキシカルボニルオキシスチレン/<br>p-ヒドロキシスチレン)<br>ジフェニルヨードニウムヘキサフルオロホスフェート<br>ジエチレングリコールジメチルエーテル                              | 5.0 g<br>0.3 g<br>14.7 g          |
| 比較例 8 | ポリ (p-1-エトキシエトキシスチレン/p-ヒドロキシスチレン/<br>スチレン) [製造例2のポリマー]<br>トリス (トリクロロメチル) -s-トリアジン<br>トリエタノールアミン<br>プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート | 5.0 g<br>1.1 g<br>0.1 g<br>13.8 g |
| 比較例 9 | ポリ (p-ビニルフェノキシ酢酸 tert-ブチル/p-ヒドロキシ<br>スチレン) [参考例10のポリマー]<br>ビス (シクロヘキシルスルホニル) ジアゾメタン<br>3-メトキシプロピオン酸メチル                      | 5.0 g<br>0.3 g<br>14.7 g          |

【0226】

\* \* 【表13】

表 13

|        |   |                          |
|--------|---|--------------------------|
| 比較例 10 | ポリ (p-1-エトキシエトキシスチレン/p-ヒドロキシスチレン/<br>p-メチルスチレン) [製造例1のポリマー]<br>ジフェニルヨードニウムヘキサフルオロホスフェート<br>プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート                   | 5.0 g<br>0.3 g<br>14.7 g |
| 比較例 11 | ポリ (p-1-エトキシエトキシスチレン/p-ヒドロキシスチレン/<br>p-アセチルオキシスチレン) [製造例8のポリマー]<br>トリフェニルスルホニウムヘキサフルオロホスフェート<br>プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート              | 5.0 g<br>0.3 g<br>14.7 g |
| 比較例 12 | ポリ (p-1-エトキシエトキシスチレン/p-ヒドロキシスチレン/<br>p-tert-ブトキシカルボニルオキシスチレン)<br>[製造例10のポリマー]<br>ジフェニルヨードニウムヘキサフルオロホスフェート<br>プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート | 5.0 g<br>0.3 g<br>14.7 g |

【0227】

【表14】

表 14

|           |   |        |
|-----------|---|--------|
| 比較例<br>13 | ポリ (p-1-エトキシエトキシスチレン/p-ヒドロキシスチレン/<br>p-tert-ブトキシスチレン)         | 5.0 g  |
|           | トリス (トリクロルメチル) -s-トリアジン                                       | 1.2 g  |
|           | アセトアミド  | 0.2 g  |
|           | プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート                                      | 13.6 g |
| 比較例<br>14 | ポリ (p-1-エトキシエトキシスチレン/p-ヒドロキシスチレン/<br>p-tert-ブトキシカルボニルオキシスチレン) | 5.0 g  |
|           | p-トルエンスルホン酸 2,6-ジニトロベンジル                                      | 0.3 g  |
|           | プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート                                      | 14.8 g |

【0228】

\* \* 【表15】

表 15

| 比較例 | 露光量<br>mJ/cm <sup>2</sup> | 露光から加熱処理迄の時間と解像性能 (μm L/S) |                            |                            |                            |                            |
|-----|---------------------------|----------------------------|----------------------------|----------------------------|----------------------------|----------------------------|
|     |                           | 即時                         | 15分                        | 30分                        | 1時間                        | 8時間                        |
| 1   | 30                        | 0.35                       | 0.35                       | 膜張り                        | H <sup>+</sup> ターン<br>形成不可 | ---                        |
| 2   | 30                        | 0.35                       | 0.35                       | H <sup>+</sup> ターン<br>形成不可 | ---                        | ---                        |
| 3   | 35                        | 0.35                       | 0.35                       | H <sup>+</sup> ターン<br>形成不可 | ---                        | ---                        |
| 4   | 12                        | 0.35                       | H <sup>+</sup> ターン<br>形成不可 | ---                        | ---                        | ---                        |
| 5   | 3                         | 0.35                       | H <sup>+</sup> ターン<br>形成不可 | ---                        | ---                        | ---                        |
| 6   | 3                         | 0.35                       | H <sup>+</sup> ターン<br>形成不可 | ---                        | ---                        | ---                        |
| 7   | 3                         | 0.35                       | H <sup>+</sup> ターン<br>形成不可 | ---                        | ---                        | ---                        |
| 8   | 6                         | 0.40                       | H <sup>+</sup> ターン<br>形成不可 | ---                        | ---                        | ---                        |
| 9   | 32                        | 0.35                       | 0.35                       | 0.35                       | 0.35                       | H <sup>+</sup> ターン<br>形成不可 |

【0229】

40 【表16】

表 16

| 比較例 | 露光量<br>mJ/cm <sup>2</sup> | 露光から加熱処理迄の時間と解像性能 (μm L/S) |              |     |     |     |
|-----|---------------------------|----------------------------|--------------|-----|-----|-----|
|     |                           | 即時                         | 15分          | 30分 | 1時間 | 8時間 |
| 10  | 5                         | 0.30                       | パターン<br>形成不可 | --- | --- | --- |
| 11  | 6                         | 0.30                       | パターン<br>形成不可 | --- | --- | --- |
| 12  | 3                         | 0.30                       | パターン<br>形成不可 | --- | --- | --- |
| 13  | 4                         | 0.30                       | パターン<br>形成不可 | --- | --- | --- |
| 14  | 7                         | 0.35                       | パターン<br>形成不可 | --- | --- | --- |

【0230】表15～16、図4及び図5から明らかな  
 如くこれ等比較例に於ては、本発明のポリマーを用いた  
 レジスト材料に比較して何れも解像性能が劣る。又、比  
 較例1～6で明らかな如く露光から加熱処理（ポストベ  
 ーク）迄、15分～30分以上要すると膜張り現象（T-shap  
 e）が起こったり、パターン形成が不可能となる。又、  
 比較例9のレジスト材料も露光から8時間経過して加熱  
 処理するとパターン形成不可能であった。更に本発明に  
 係るポリマーと、酸発生剤として既存のトリス（トリク  
 ロロメチル）-s-トリアジン/水素供与剤を組み合わせ\*

ポリ（p-1-エトキシエトキシスチレン/p-ヒドロキシスチレン/  
 p-tert-ブトキシスチレン）

2-メチル-2-（p-トルエンシルホニル）プロピオフェノン  
 プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート

5.0 g

0.3 g

14.7 g

【0233】上記のレジスト材料を用いて実施例2と同  
 様にしてパターン形成を行った。その結果、16mJ/cm<sup>2</sup>  
 の露光量で0.22μmライン アンド スペースのポジ型パ  
 ターンが形成されたが、図6で示される様にパターンの  
 底部がテールになっており、形状不良であった。又、図※

ポリ（p-1-エトキシエトキシスチレン/p-ヒドロキシスチレン/  
 フマロニトリル）

2-シクロヘキシルカルボニル-2-（p-トルエンシルホニル）プロパン  
 プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート

【参考例11のポリマー】

5.0 g

0.3 g

14.7 g

【0235】上記のレジスト材料を用いて実施例2と同  
 様にしてパターン形成を行った。その結果、18mJ/cm<sup>2</sup>  
 の露光量で0.24μmライン アンド スペースのポジ型パ  
 ターンが形成されたが、比較例15と同様に0.30μmラ★

ポリ（p-1-エトキシエトキシスチレン/p-ヒドロキシスチレン）

【参考例1のポリマー】

6.0 g

ビス（シクロヘキシルシルホニル）ジアゾメタン

0.4 g

ジエチレングリコールジメチルエーテル

13.6 g

【0237】上記のレジスト材料を用いて実施例2と同  
 様にしてパターン形成を行った。その結果、15mJ/cm<sup>2</sup>

\*てレジスト材料とした場合には、比較例13の結果から  
 明らかな如く、露光から加熱処理迄に15～30分要すると  
 パターン形成不可能となる。

【0231】又、比較例10～12に於ては、23℃で1  
 週間放置後、実施例2と同様にしてパターン形成を行っ  
 たところ、露光部、未露光部何れも現像液に溶解し、パ  
 ターンは全く得られずに、貯蔵安定性が不良であった。

【0232】比較例15 下記の組成から成るフォトレ  
 ジスト材料を調製した。

※7に示される様にマスキリニアリティが不良であった。  
 更に0.30μmライン アンド スペースに対するフォーカ  
 スマージンは±0.6μmと不十分であった。

【0234】比較例16 下記の組成から成るフォトレ  
 ジスト材料を調製した。

★イン アンド スペースに対するフォーカスマージン及び  
 マスキリニアリティが不良であった。

【0236】比較例17 下記の組成から成るフォトレ  
 ジスト材料を調製した。

の露光量で0.30μmライン アンド スペースのポジ型パ  
 ターンが形成されたが、図8に示される様にパターン底

部にスカムが観察された。又、比較例15と同様に0.30  $\mu\text{m}$ ラインアンドスペースに対するフォーカスマージン及びマスキリニアリティも不良であった。

\*

ポリ (p-1-エトキシエトキシスチレン/p-ヒドロキシスチレン)

[参考例12のポリマー]

6.0 g

トリフェニルスルホニウム・トリフルオロメタンスルホネート

0.3 g

プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート

13.7 g

【0239】上記のレジスト材料を用いて実施例2と同様にしてパターン形成を行った。その結果、基板密着性不良のために現像の際に膜剥がれが生じて十分なパターン形成が出来なかったり、パターン形成出来ても耐熱性不良に起因して図9で示される様にレジスト膜上部が丸※

\*【0238】比較例18 下記の組成から成るフォトレジスト材料を調整した。

※くなり、且つパターン底部もテール状になり、形状不良であった。

【0240】比較例19 下記の組成から成るフォトレジスト材料を調製した。

ポリ (p-1-エトキシエトキシスチレン/p-ヒドロキシスチレン/

p-tert-ブトキシカルボニルオキシスチレン)

5.0 g

N-トリフルオロメタンスルホニルオキシビシクロ [2,2,1] -ヘプト-

5-エン-2,3-ジカルボキシイミド [参考例13の酸発生剤]

0.3 g

プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート

14.7 g

【0241】上記のレジスト材料を用いて実施例2と同様にしてパターン形成を行った。その結果、 $9\text{mJ}/\text{cm}^2$ の露光量で0.30  $\mu\text{m}$ ラインアンドスペースのポジ型パターンが形成された。しかし、23℃で3日間保存した後、同様にパターン形成を行った処、 $4\text{mJ}/\text{cm}^2$ の露光

★量で0.40  $\mu\text{m}$ ラインアンドスペースのポジ型パターンが形成されたが0.30  $\mu\text{m}$ は解像出来なかった。又、感度の変動が認められた。

【0242】比較例20 下記の組成から成るフォトレジスト材料を調製した。

ポリ (p-1-エトキシエトキシスチレン/p-ヒドロキシスチレン)

[参考例1のポリマー]

6.0 g

トリフェニルスルホニウム・トリフルオロメタンスルホネート

0.3 g

プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート

13.7 g

【0243】上記のレジスト材料を用いて実施例2と同様にしてパターン形成を行った。その結果、 $6\text{mJ}/\text{cm}^2$ の露光量で0.30  $\mu\text{m}$ ラインアンドスペースのポジ型パターンが形成されたが露光後1時間経過して加熱、現像を行なった場合には、露光直後に加熱現像を行った場合に比べて寸法が10%以上細いパターンが形成された。

【0244】

【発明の効果】以上述べた事から明らかな如く、本発明に係るポリマーを用いたレジスト材料を300 nm以下の光源、例えば遠紫外光 (Deep UV)、例えばKrFエキシマレーザ光 (248.4 nm) 等の露光用レジスト材料として用いた場合に、極めて高い解像性能を有し、且つ露光から加熱処理 (ポストベーク)迄の時間経過に対して安定したパターン寸法が維持可能な、実用的なクォーターミクロンオーダーの形状の良い微細パターンが大きい焦点深度余裕度で容易に得られる。又、マスキリニアリティも良好である。従って本発明は、半導体産業等に於ける超微細パターンの形成にとって大きな価値を有するものである。

【0245】尚、本発明に係るポリマーを用いたレジスト材料は遠紫外光、KrFエキシマレーザ光を利用したパターン形成に特に効果を発揮するが、i線光、電子線、軟X線等を利用したパターン形成に於ても十分使用が可能である。

【0246】

【図面の簡単な説明】

【図1】 図1は、本発明のレジスト材料を用いたポジ型パターン形成方法の工程断面図である。

【図2】 図2は、実施例2で得られたレジスト材料の良好なマスキリニアリティ (マスク忠実度) 曲線である。

【図3】 図3は、実施例17で得られたパターン底部にテールやスカムが観察されない良好なパターンである。

【図4】 図4は、比較例1のレジスト材料を用いてポジ型パターンを形成した場合に観察された膜張り現象 (T-shape) の断面図である。

【図5】 図5は、比較例2~8のレジスト材料を用いてポジ型パターン形成を試みた場合に観察されたパターン形成不可の断面図である。

【図6】 図6は、比較例15で得られたパターン底部にテールが観察された形状不良のパターンである。

【図7】 図7は、比較例15で得られたレジスト材料の不良なマスキリニアリティ (マスク忠実度) 曲線である。

【図8】 図8は、比較例17で得られたパターン底部にスカムが観察された不良パターンである。

【図9】 図9は、比較例18でパターン形成された場

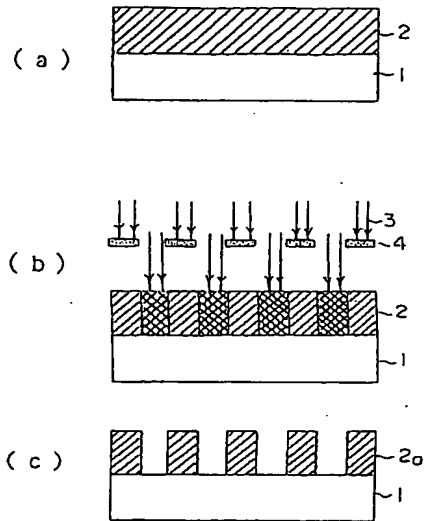
合に観察された形状不良のパターンである。

【符号の説明】

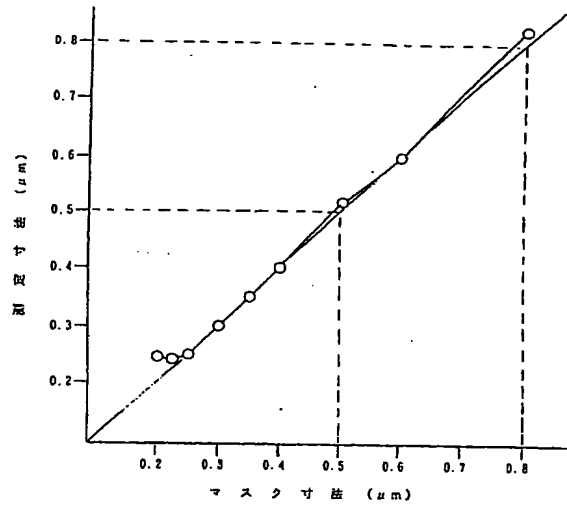
1…基板、2…本発明に係るレジスト材料膜、3…

KrFエキシマレーザー光、4…マスク、2a…レジストパターン。

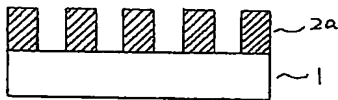
【図1】



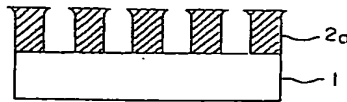
【図2】



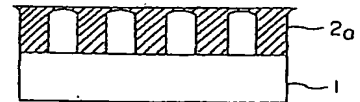
【図3】



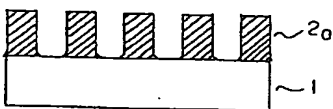
【図4】



【図5】



【図6】



【図8】

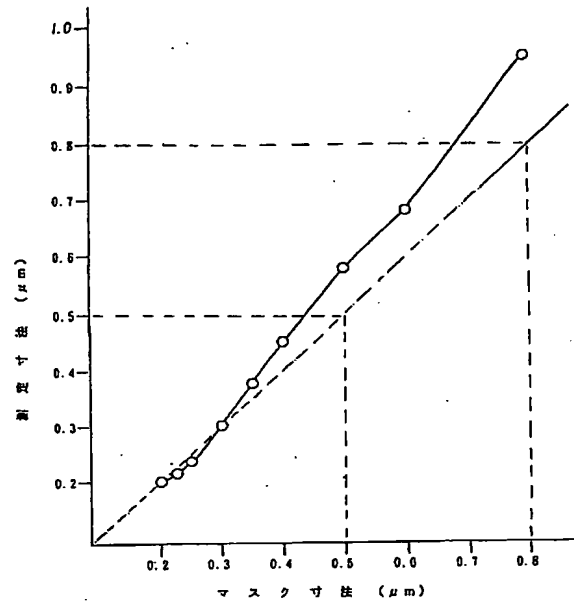


【図9】





【図7】



## 【手続補正書】

【提出日】平成7年7月7日

## 【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0014

【補正方法】変更

## 【補正内容】

【0014】本発明のレジスト材料に用いられる一般式[1]で示されるポリマーの好ましい例としては、一般式[1]に於て、 $R^1$ が水素原子であり、 $R^2$ が水素原子又は炭素数1～6の直鎖状又は分枝状のアルキル基であり、 $R^3$ が炭素数1～6の直鎖状又は分枝状のアルキル基であり、 $R^4$ が炭素数1～10の直鎖状又は分枝状のアルキル基であり、 $R^5$ が水素原子、炭素数1～6の直鎖状、分枝状又は環状のアルキル基、炭素数1～6の直鎖状、分枝状又は環状のアルコキシ基、tert-ブトキシカルボニルオキシ基、tert-ブトキシカルボニルメトキシ基、テトラヒドロピニルオキシ基、又はアセチルオキシ基であるものが挙げられ、より好ましい例としては $R^1$ が水素原子であり、 $R^2$ が水素原子又はメチル基であり、 $R^3$ がメチル基又はエチル基であり、 $R^4$ が炭素数1～4の直鎖状又は分枝状のアルキル基であり、 $R^5$ が水素原子、炭素数1～4の直鎖状、分枝状の

アルキル基又は炭素数1～4の直鎖状又は分枝状のアルコキシ基、tert-ブトキシカルボニルオキシ基、tert-ブトキシカルボニルメトキシ基、又はアセチルオキシ基が挙げられる。

## 【手続補正2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0070

【補正方法】変更

## 【補正内容】

【0070】本発明で用いられる露光により酸を発生する感光性化合物（以下、「酸発生剤」と略記する。）としては、文字通り露光により酸を発生する感光性化合物でレジストパターン形成に悪影響を及ぼさないものであって、特に248.4nm付近の光透過性が良好でレジスト材料の高透明性を維持出来るか、又は露光により248.4nm付近の光透過性が高められレジスト材料の高透明性を維持できる酸発生剤が挙げられる。そのような本発明に於て特に好ましい酸発生剤としては、例えば下記一般式[2]、一般式[3]、一般式[5]、一般式[6]、一般式[9]又は一般式[12]で示される化合物が挙げられる。

## 【手続補正3】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0101

【補正方法】変更

【補正内容】

【0101】一般式[12]に於て、R<sup>25</sup>で示される炭素数1~4のアルキル基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基が挙げられる（直鎖状又は分枝状の何れにても可）。R<sup>26</sup>で示される炭素数1~6のアルキル基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基が挙げられる

（直鎖状、分枝状又は環状の何れにても可）。R<sup>25</sup>で示される置換フェニル基としては、トリル基、エチルフェニル基、tert-ブチルフェニル基、クロルフェニル基が挙げられる（置換位置はo-, m-又はp-位の何れにても可）。R<sup>25</sup>で示されるアラルキル基としては、ベンジル基、フェネチル基が挙げられる。R<sup>26</sup>で示されるハロゲン原子としては、塩素、臭素、フッ素、ヨウ素が挙げられる。R<sup>27</sup>で示される炭素数1~8のパーフルオロアルキル基としては、トリフルオロメチル基、ペンタフルオロエチル基、パーフルオロプロピル基、パーフルオロブチル基、パーフルオロペンチル基、パーフルオロヘキシル基、パーフルオロヘプチル基、パーフルオロオクチル基が挙げられる（直鎖状又は分枝状の何れにても可）。又、R<sup>27</sup>で示される炭素数1~8のアルキル基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ペプチル基、オクチル基、ノニル基、デシル基が挙げられる（直鎖状、分枝状又は環状の何れにても可）。

【手続補正4】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0118

【補正方法】変更

【補正内容】

【0118】本発明に係るポリマーは、上記した如く一般式[13]で示される官能基を有する一般式[14]で示されるモノマー単位を含んで成ることに起因して、従来の同種目的で使用されるポリマーに比して、酸の存在下、より容易に官能基を脱離してアルカリ可溶性になり易い性質を有しており、そのため高解像性能を可能にし、且つ露光から加熱処理（バーク）迄の時間経過に対して安定したパターン寸法の維持が可能である。また、本発明に係るポリマーは、一般式[16]で示されるヒドロキシスチレン単位を含んで成ることに起因して、耐熱性を有し、ドライエッチング体制を有し、且つ基板との密着性にも優れている。更に本発明に係るポリマーは、一般式[15]で示されるモノマー単位を含んで成ることに起因して、露光部の現像速度をある程度抑制してフォーカスマージンを向上し、マスキリニアリティを良好にする。又、同時にパターン側壁を滑らかにする効果も生じる。更にポリマーの耐熱性の向上にも寄与する

ところがある。

【手続補正5】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0119

【補正方法】変更

【補正内容】

【0119】尚、一般式[15]で示されるモノマー単位の中には、酸の存在下で官能基を脱離してアルカリ現像液に可溶なヒドロキシスチレン単位に変化するもの（例えば、アセチルオキシ基、メトキシ基、tert-ブトキシ基、テトラヒドロフランニル基、テトラヒドロピラニル基、tert-ブトキシカルボニルオキシ基、tert-ブトキシカルボニルメトキシ基等が挙げられる。）も含まれているが、本発明に於ては一般式[13]で示される官能基を有する一般式[14]で示されるモノマー単位の方がはるかに速く、容易に酸の作用を受けて官能基を脱離してヒドロキシスチレン単位になる。

【手続補正6】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0158

【補正方法】変更

【補正内容】

【0158】(2) 上記(1)で得たポリ(p-ヒドロキシスチレン)16、2gを酢酸エチル60mlに溶解し、二炭酸ジtert-ブチル3.3g及び無水炭酸カリウム2.5gを添加し、室温で4時間攪拌反応させた。反応後、酢酸エチルを減圧留去し、残渣をアセトン80mlに溶解させ、水1000ml中に注入、晶析させ、析出晶を濾取、水洗、減圧乾燥してポリ(p-ヒドロキシスチレン/p-tert-ブトキシカルボニルオキシスチレン)12、1gを白色粉末晶として得た。得られたポリマーのp-ヒドロキシスチレン単位とp-tert-ブトキシカルボニルオキシスチレン単位の構成比率は<sup>1</sup>HNMR測定から約91:9であった。

【手続補正7】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0162

【補正方法】変更

【補正内容】

【0162】製造例12 1, 2, 3-トリス(トリフルオロメタンスルホンニルオキシ)ベンゼンの合成  
1, 2, 3-ベンゼントリオール 1.01g (8.0ミリモル)を塩化メチレン60mlに懸濁し、γ-コリジン4.14g (32.3ミリモル)を加えた後、トリフルオロメタンスルホン酸無水物8.13g (28.8ミリモル)を-3~0℃で滴下した。次いで同温度で6時間攪拌反応させた後、水50ml及びトルエン50mlを注入し、攪拌次いで静置した。有機層を分取し、5%水酸化ナトリウム水溶液50ml、次いで水50ml

1で洗浄後無水硫酸マグネシウムで乾燥した。乾燥剤を濾別し、溶剤留去し、残渣をカラムクロマトグラフィ分離〔充填剤：ワコーゲルC-200；溶離液：n-ヘキサン／酢酸エチル＝1：20（V/V）〕し、1，2，3-トリス（トリフルオロメタンスルホニルオキシ）ベンゼン1.82gを白色結晶として得た。mp. 47.5～48.5℃。

$^1\text{H NMR}$   $\delta$  ppm (CDCl<sub>3</sub>) : 7.59 (3H, 芳香環水素)。

IR (KBr錠)  $\nu$  cm<sup>-1</sup> : 3116, 1137。

【手続補正8】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0191

【補正方法】変更

【補正内容】

【0191】参考例14 ジメチルフェニルスルホニウム・トリフルオロメタンスルホネートの合成  
チオアニソール2.48g（20ミリモル）を塩化メチレン（20ml）に溶解し、これに10℃以下でトリフルオロメタンスルホン酸メチル3.28g（20ミリモル）を滴下し、2時間攪拌還流させた。反応液を冷却後、n-ヘキサン（75ml）中に注入し、析出晶を濾取、n-ヘキサン洗浄、乾燥して粗結晶5.35gを得た。次いで粗晶をi s o -プロパノールから再結晶してジメチルフェニルスルホニウム・トリフルオロメタンスルホネート4.8gを白色鱗片状晶として得た。mp. 106.0～107.2℃。 $^1\text{H NMR}$   $\delta$  ppm (CDCl<sub>3</sub>) : 3.00 (6H, s, CH<sub>3</sub>×2), 7.32 (2H, t, J=7Hz), 7.42 (1H, t, \*

ポリ (p-1-メトキシエトキシスチレン／p-ヒドロキシスチレン)

〔参考例12のポリマー〕 6.0g

トリフェニルスルホニウム・トリフルオロメタンスルホネート 0.3g

プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート 13.7g

【手続補正10】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0243

【補正方法】変更

【補正内容】

【0243】上記のレジスト材料を用いて実施例2と同様にパターン形成を行った。その結果、6mJ/cm<sup>2</sup>※

ポリ (p-tert-ブトキシスチレン／p-ヒドロキシスチレン／p-tert-

ブトキシカルボニルオキシスチレン) 〔参考例12のポリマー〕 6.0g

トリフェニルスルホニウム・トリフルオロメタンスルホネート 0.3g

プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート 13.7g

上記のレジスト材料を用いて実施例2と同様にパターン形成を行った。その結果、12mJ/cm<sup>2</sup>の露光量で0.35μmライン アンド スペースのポジ型パ

ターンが形成されたが、露光後15分経過して加熱、現像を行った場合には膜張り現象が起こり、パターン形成が不可能となった。

\* J=7Hz), 7.68 (2H, d, J=7Hz)。

IR (KBr錠)  $\nu$  cm<sup>-1</sup> : 3023, 2947, 1451, 1426, 1254, 1228, 1154。

参考例15 ポリ (p-tert-ブトキシスチレン／p-ヒドロキシスチレン／tert-ブトキシカルボニルオキシスチレン) の合成

製造例3の(2)で得たポリ (p-ヒドロキシスチレン／p-tert-ブトキシスチレン) 17.0gうい酢酸エチル60mlに溶解し、二炭酸ジtert-ブチル8.3g及び無水炭酸カリウム6.3gを添加し、4時間攪拌反応させあ。反応後、酢酸エチルを減圧留去し、残渣をアセトン80mlに溶解させ、水1000ml中に注入、晶析させ、析出晶を濾取、水洗、減圧乾燥してポリ (p-tert-ブトキシスチレン／p-ヒドロキシスチレン／p-tert-ブトキシカルボニルオキシスチレン) 17.3gを白色粉末晶として得た。得られたポリマーのp-tert-ブトキシスチレン単位と、p-ヒドロキシスチレン単位及びp-tert-ブトキシカルボニルオキシスチレン単位の構成比率は $^1\text{H NMR}$ 測定から約10：65：25であった。重量平均分子量約21500（GPC法：ポリスチレン標準）。

【手続補正9】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0238

【補正方法】変更

【補正内容】

【0238】比較例18 下記の組成から成るフォトレジスト材料を調整した。

※m<sup>2</sup>の露光量で0.30μmライン アンド スペースのポジ型パターンが形成されたが露光後1時間経過して加熱、現像を行なった場合には、露光直後に加熱現像を行った場合に比べて寸法が10%以上細いパターンが形成された。

比較例21 下記の組成から成るフォトレジスト材料を調製した。

フロントページの続き

(51)Int.Cl.<sup>6</sup>

G 0 3 F 7/033

H 0 1 L 21/027

識別記号

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

(72)発明者 勝山 亜希子

大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器  
産業株式会社

(72)発明者 遠藤 政孝

大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器  
産業株式会社